

Magnetisierungsmessungen in hohen magnetischen Impulsfeldern

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt
der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. Peter Kerschl

geboren am 31.12.1973 in Stockerau, Österreich

Gutachter: Prof. Dr. L. Schultz
Prof. Dr. R. Grössinger
Prof. Dr. N. Miura

Eingereicht am: 24. Mai 2006

Tag der Verteidigung: 28. Juli 2006

1. Einleitung.....	5
2. Erzeugung hoher Magnetfelder.....	8
2.1 Quasistatische Impulsfeldanlagen.....	9
2.2 Einwindungsspulen	10
2.3 Flusskompression.....	11
3. Die Impulsfeldanlage am IFW Dresden.....	13
3.1 Feldspule	16
3.2 He-Flusskryostat	17
4. Messung des Magnetfeldes und der Magnetisierung.....	18
4.1 Messung des magnetischen Feldes	19
4.1.1 Abnehmerspulen	19
4.1.2 Kalibrierung der Abnehmerspule	19
4.1.3 Hallsonde	20
4.1.4 Magnetfeldmessung durch Strommessung.....	20
4.2 Messung der Magnetisierung	21
4.2.1 Koaxiale Abnehmerspulensysteme.....	22
4.2.2 Axiale Abnehmerspulensystem	23
4.2.3 Kalibrierung der Abnehmerspulensysteme	24
5. Magnetisierungsmessungen in hohen Magnetfeldern	26
5.1 Hochanisotrope Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen	26
5.1.1 FOMP in einem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristall.....	34
5.1.2 Bestimmung des ersten Anisotropiekoeffizienten A_2^0 von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	39
5.1.3 Hochfeldmagnetisierung und Mikrostruktur von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$	43
5.1.4 Feldinduzierte Magnetisierungsübergänge in $\text{DyMn}_x\text{Ge}_x\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_{6-x}$	74
5.2 Schwere-Fermionen-Systeme	96
5.2.1 Unterdrückung des Kondoeffekts in CeNi_2Ge_2	98
5.2.2 Unterdrückung des Kondoeffekts in YbRh_2Si_2	100
5.2.3 Unterdrückung des Kondoeffekts in YbIr_2Si_2	102
5.2.4 Hochfeldeigenschaften der Schwere-Fermionen-Systeme.....	103
5.3 Magnetokalorische Werkstoffe	104
5.3.1 Phasenübergang in $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Ge}_{2,3}$	105
5.3.2 Entropieänderung von $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$	107
5.4 Hochtemperatursupraleiter.....	109

5.4.1	Irreversibilitätsfeld von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	110
5.4.2	Impulsfeldmagnetisierung von MgB_2	113
6.	Magnetische Relaxation	115
6.1	Intrinsische magnetische Nachwirkung	117
6.2	Messung des Viskositätskoeffizienten im Impulsfeld	118
6.3	Magnetische Relaxation in nanokristallinem Bariumferrit.....	119
6.4	Magnetische Relaxation in $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$	121
7.	Zusammenfassung	124
8.	Literaturverzeichnis	126
8.1	Eigene Veröffentlichungen	139

1. Einleitung

Im Laufe der Zeit ändert sich die Verfügbarkeit von Magnetfeldern und damit auch die Verwendung des Begriffs „hoch“ für Magnetfelder. Der Einsatz von und die Forderung nach immer höheren Feldern lässt sich durch die damit verbundene Erwartung erklären, neue Phänomene in diesen hohen Magnetfeldern zu entdecken (Herlach 1999).

Jede Messung physikalischer Eigenschaften unter angelegtem magnetischem Feld ist vorstellbar. So ist es möglich, die Magnetisierung, den elektrischen Widerstand, die Wärmekapazität, die Volumenausdehnung, die Temperaturänderung, die Drehung der Polarisationsrichtung von Licht, die Änderung der Neutronenstreuung, die Raman-Streuung, Kernspinresonanz (NMR) und viele weitere Phänomene in Abhängigkeit vom angelegten Feld zu messen. Neben dem Absolutwert des Feldes kann auch dessen Einfluss auf das untersuchte System dazu führen, dieses Feld als hoch einzustufen. Bei manchen Supraleitern vom Typ II liegen charakteristische Materialkennfelder (wie das Irreversibilitätsfeld oder das obere kritische Feld) je nach Temperatur über 50 T beziehungsweise weit über 100 T. (z.B. bei $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, siehe z.B. O'Brien et al. 2000). Ob für magnetische Materialien ein in einer bestimmten experimentellen Situation angelegtes Magnetfeld als „hoch“ anzusehen ist, lässt sich daraus ableiten, inwieweit die Zeemanenergie

$$E_Z = -\mu_0 \vec{M} \vec{H} \quad (1.1)$$

bestehend aus dem Skalarprodukt der Magnetisierung \vec{M} und dem angelegten Magnetfeld \vec{H} (μ_0 ist die Vakuumpermeabilität $= 4\pi \times 10^{-7} \text{ Vs/Am}$) groß im Vergleich zu anderen Energiebeiträgen (wie die Kristallfeldenergie, die Austauschenergie, usw.) im untersuchten Material ist. Wenn der Zeemananteil so groß wie die anderen Energietermine wird, kann man davon ausgehen, dass das Verhalten des Materials vom angelegten Magnetfeld merklich beeinflusst wird, und man kann in diesem Sinne von einem hohen Feld sprechen. Für die Untersuchung von Dauermagneten ist die Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften (das sind zum Beispiel die Curietemperatur, die Anisotropiefeldstärke, die Stärke der Austauschwechselwirkung oder die Sättigungsmagnetisierung) wichtig, um an der Verbesserung ihrer Verwendbarkeit zu arbeiten. Für die Messung der Anisotropiekonstanten von Verbindungen mit hohen Anisotropiefeldstärken (z.B. SmCo_5 , siehe z.B. Lectard et al. 1994) werden Messungen an texturierten Proben oder an Einkristallen in Magnetfeldern über 40 T benötigt. Bei niedrigeren Temperaturen sinkt der Einfluss der thermischen Energie auf die dem Magnetismus zugrundeliegende quantenmechanische Wechselwirkung, was höhere

magnetische Felder zur Untersuchung erfordert. Magnetisierungsmessungen an magnetischen Materialien (siehe Kapitel 5.1 und 5.3) ermöglichen die Ermittlung von Phasendiagrammen dieser Materialien. Bei manchen magnetischen Materialien gibt es feldinduzierte Übergänge, die sich in sprunghaften Änderungen der Magnetisierung in ihrer Feldabhängigkeit oder der Ableitung der Magnetisierung nach dem Feld bemerkbar machen. So kann beispielsweise durch das angelegte Feld sprunghaft eine energetisch günstigere Ausrichtung der magnetischen Momente im Festkörper zum angelegten Feld erreicht werden. Solche Prozesse werden FOMP (First Order Magnetisation Processes, siehe z.B. Asti und Bolzoni 1980) genannt. Bei metamagnetischen Übergängen im weitesten Sinne, wie z.B. Spin-flip-Übergänge, Spin-flop-Übergänge (Gignoux und Schmitt 1995) oder IEM (itinerant electron metamagnetism, Wohlfarth und Rhodes 1962) ändert sich der Magnetisierungszustand auf mikroskopischer Ebene als Reaktion auf das angelegte Feld. In vielen Fällen erfolgen die Übergänge auch bei tiefen Temperaturen (und über Extrapolation $T \rightarrow 0$), d.h. sie beruhen auf qualitativen Veränderungen des quantenmechanischen Grundzustands der untersuchten Struktur, sodass es sich um Quantenphasenübergänge handelt (Sachdev 1999). Um solche Übergänge erfassen und untersuchen zu können, werden Magnetfelder in einem möglichst großen Bereich benötigt.

Eine andere Art von Materialien sind jene, deren Elektronen stark miteinander korreliert sind, sodass sie eine hohe effektive Masse aufweisen (Schwere-Fermionen-Systeme). Auch zu deren Charakterisierung können hohe Magnetfelder (Kapitel 5.2), aber auch Druck und chemische Substitution eingesetzt werden (z.B. CeRu_2Si_2 , YRh_2Si_2 , $\text{Ca}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{RuO}_4$). Darüber hinaus werden für die Untersuchung von Supraleitern (Kapitel 5.4) hohe Magnetfelder verwendet. Auf dem Gebiet der Halbleiter ist besonders der Quanten-Hall-Effekt als Beispiel für die Verwendung hoher Felder zu erwähnen, der bei hohen Feldern und tiefen Temperaturen auftritt (v. Klitzing et al. 1980).

Es gibt eine Reihe von Forschungseinrichtungen, die sich meist auf eine Materialklasse bzw. eine Möglichkeit der Felderzeugung sowie eine Messmethode spezialisiert haben. Einen Überblick über die Erzeugung hoher Magnetfelder sowohl im statischen als auch im zeitlich gepulsten Magnetfeld gibt Herlach (2001). Eine Einrichtung zur Erzeugung sehr hoher Magnetfelder bis 600 T mittels Flusskompression wird von Miura et al. (2001) beschrieben. Singleton et al. (2004) beschreibt die Impulsfeldanlage am NHMFL (National High Magnetic Field Laboratory, USA) mit den zur Verfügung stehenden Magnetspulen und den Messeinrichtungen. Der Autor beschreibt auch die zukünftigen Vorhaben wie den Bau einer 60 T-Langzeitspule, eines 100 T-Magneten sowie die Errichtung eines Einwindungsspulen-

systems für Felder bis 300 T. Im Hochfeldlabor des NHMFL für statische Felder zwischen 15 und 45 T werden Magnetotransport-, Magnetisierungsmessungen, magnetooptische Messungen, Kernspinresonanzversuche und Messungen unter hohem Druck durchgeführt (Schneider-Muntau et al. 2004). Hohe statische Magnetfelder bis ca. 30 T werden am GHMFL (Grenoble High Magnetic Field Laboratory) erzeugt und können zur Magnetowiderstands-, Magnetisierungsmessung, für optische Messungen bei tiefen Temperaturen und/oder hohen Drücken, für die Messung der elektronenparamagnetischen Resonanz und der Kernspinresonanz eingesetzt werden (siehe Debray et al. 2001). Ultraschall- und Elektronenspinresonanzmessungen in zeitlich gepulsten Magnetfeldern bis 50 T werden von Wolf et al. (2001) vorgestellt.

Die am IFW Dresden errichtete Impulsfeldanlage (Kapitel 3), in der Felder bis zu 60 T erzeugt werden können, bildet die Grundlage der in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse. Hier wird der Einfluss des angelegten Feldes auf die magnetische Ordnung an verschiedenen magnetischen Materialien sowie Supraleitern durch Magnetisierungsmessungen untersucht. Neben dem Auffinden von Übergangsfeldern bei Phasenumwandlungen steht auch die Bestimmung der vorkommenden magnetischen Strukturen im Vordergrund.

2. Erzeugung hoher Magnetfelder

Statische Magnetfelder können durch Dauermagnete, elektrische Spulen mit oder ohne Eisenjoch und supraleitende Spulen erzeugt werden. Hohe Magnetfelder stellen besondere Anforderungen an die Geräte, die diese erzeugen sollen. Das Maximalfeld ist durch Materialeigenschaften, vor allem durch die mechanische Festigkeit begrenzt. Da das Prinzip der Erzeugung mittels stromdurchflossenem Leiter am einfachsten realisiert werden kann, werden sowohl supraleitende Spulen (statische Felder bis ca. 22 T) als auch Spulen aus Normalleitern eingesetzt. Bei elektrischen Spulen mit Eisenjoch ist das maximale Feld durch die Sättigungspolarisation von Eisen (rund 2 T) auf einen unteren Feldbereich beschränkt. Verwendet man Spulen ohne Eisenkern, kann das Feld im Inneren durch Stromerhöhung gesteigert werden, was aber gleichzeitig zur Erwärmung der Spule führt. Eine besondere Form der Spule stellt der Bittermagnet dar, dessen Windungen aus metallischen Scheiben bestehen (siehe z.B. Bird et al. 1996), die statisch größere Felder als supraleitende Spulen erzeugen können. Derzeit kann man statisch Magnetfelder bis in den Bereich von 33 T (Bitterspulen, Brandt et al. 2001) in Hybridsystemen auch Felder bis 45 T erzeugen (z.B. Bird et al. 2001).

Bedingt durch die Erwärmung der Normalleiter im Bereich der Hochfelderzeugung, können Felder über 45 T nicht mehr statisch erzeugt, sondern nur kurzzeitig realisiert werden (Milli- bis Mikrosekundenbereich). Die dazu verwendeten Impulsfeldspulen bestehen aus Windungen eines elektrischen Leiters, die entsprechend den Beanspruchungen durch den hohen Strom (Erwärmung) und die Krafteinwirkung des Magnetfeldes (Lorentzkraft) konstruiert werden müssen. Übersichtsartikel mit Verweisen auf weitere Angaben über die Erzeugung hoher Magnetfelder gibt Herlach (2001 und 2002). Je nach Erzeugung, Dauer und Höhe der zeitlich begrenzten Felder kann man drei Kategorien von Hochfeldanlagen unterscheiden: Quasistatische Impulsfeldanlagen (Impulsdauer von ms bis mehrere μ s), Einwindungsspulen (Impulsdauer im μ s-Bereich) sowie Anlagen zur Erzeugung hoher Felder durch Flusskompression (starker Feldanstieg im μ s-Bereich). Diese Einteilung ist eng mit der Wiederholbarkeit der durchgeführten Experimente sowie der benötigten Energie verbunden. In gepulsten Magnetfeldern sind reproduzierbar Felder bis 75 T (Jones et al. 2004, Swenson et al. 2004), in semidestruktiven Anlagen Felder bis 300 T (von Ortenberg et al. 2001) und in destruktiven Experimenten mit Flusskompression bis 2800 T (siehe z.B. Bykov et al. 2001) erreichbar.

2.1 Quasistatische Impulsfeldanlagen

Das Prinzip der Impulsfeldanlagen ist das einer stromdurchflossenen Spule, in deren Innenraum das hohe Feld erzeugt wird. Dies kann mit der Maxwellgleichung

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.1)$$

die den Zusammenhang zwischen magnetischer Induktion \vec{B} und Stromdichte \vec{j} angibt, beschrieben werden. ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante des Vakuums ($= 8,854 \times 10^{-12}$ F/m), und \vec{E} die elektrische Feldstärke. Für hohe Magnetfelder H ist die benötigte Stromstärke I so groß, dass der Widerstand der Spule zur (fast) adiabatischen Erwärmung derselben führt. Nach einer Zeit τ nach dem Einschalten des Stroms I führt die der Spule zugeführte Energie

$$E_{Joule} = \int_0^{\tau} I^2(t) R(T(t)) dt = M \int_{T_A}^{T_E} c_V(T) dT \quad (2.2)$$

zur Erwärmung von der Anfangstemperatur T_A zur Endtemperatur T_E (R bezeichnet den temperaturabhängigen Widerstand, M die Masse und c_V die Wärmekapazität der Spule). Diese Erwärmung der Spule erlaubt nur einen kurzen Betrieb. Die Spulen werden meist durch Entladung einer Kondensatorbatterie (typische Feldänderungsgeschwindigkeit im Bereich von 1-10 T/ms) oder direkt aus dem Stromnetz mit Energie versorgt. Meist liegen die Zeiten für den gesamten Impuls im Bereich von 5 bis 100 ms, für Anlagen mit direkter Netzstromversorgung bis zu 1 s. Der Vorteil der Verwendung von Kondensatorbatterien gegenüber der Energieversorgung aus dem Stromnetz liegt im glatten Stromverlauf und somit im geringeren Rauschen des erzeugten Magnetfeldes. Bei Verwendung von Kondensatorbatterien ergibt sich zeitlich näherungsweise ein gedämpfter sinusförmiger Verlauf des angelegten Feldes:

$$H(t) = H_0 e^{-\frac{R}{2L}t} \sin(\omega t) \quad (2.3)$$

mit H_0 - Maximum des Feldes, R - Ohmscher Widerstand der Spule, L - Induktivität der Spule und ω - Kreisfrequenz der Schwingung. Die Näherung in Beziehung 2.3 besteht in der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit des Widerstands R . Die Periodendauer T_P des zeitlich gepulsten Feldes in der Feldspule im elektrischen Kreis bestehend aus Kondensatorbatterie (Kapazität C) und Feldspule ist durch

$$T_P = 4\pi L \sqrt{\frac{C}{4L - R^2 C}} \quad (2.4)$$

gegeben. Dieser Zusammenhang gilt für den Fall unterkritischer Dämpfung des elektrischen Schwingkreises.

Bei hohen Magnetfeldern treten große Kräfte in der Spule auf (Lorentzkraft), die die mechanische Stabilisierung der Spule zu einem wesentlichen Bestandteil des Spulenaufbaus und der Spulenkonstruktion machen. Diese Kräfte lassen sich durch den magnetischen Druck P_M beschreiben:

$$P_M = \frac{1}{2} HB \quad (2.5)$$

Die Herstellung neuer fester und gut leitfähiger Leitermaterialien für Feldspulen ist Grundvoraussetzung für die Erhöhung des maximal erreichbaren Feldes mit dieser Technik. Dabei muss man einen Kompromiss zwischen mechanischer Festigkeit und elektrischer Leitfähigkeit finden (siehe z.B. Freudenberger et al. 2002). Impulsfeldanlagen, deren Maximalfelder bei bis zu 80 T liegen (siehe z.B. Bolzoni 2001, Herlach 2002), können für Messzwecke kaum genutzt werden, da zum einen das zur Verfügung stehende Probenvolumen zu klein ist und zum anderen die Lebensdauer solcher Spulen noch nicht ausreichend für einen regelmäßigen Betrieb ist. Bei Projekten, in denen eine Erhöhung des maximal erreichten Feldes in Impulsfeldspulen im Vordergrund stand, konnte in zwei ineinandergeschobenen Spulen ein Maximalfeld von 81,5 T (Bolzoni 2001) erreicht werden, wobei die innere Spule zerstört wurde. Der Feldwert von 75 T konnte ohne Spulenzerstörung erreicht werden und diese (ineinandergeschobenen) Spulen erlauben das wiederholbare Erreichen dieser Felder (Jones et al. 2004, Swenson et al. 2004). 100 T stellen aufgrund des großen magnetischen Drucks (Gleichung 2.5) die physikalische Obergrenze für die Verwendbarkeit der Impulsspulentechnik dar. Jede Impulsfeldanlage hat spezifische Eigenheiten, die sich aus den jeweiligen Anforderungen ergeben. Im Abschnitt 3 wird näher auf die hier verwendete Impulsfeldanlage eingegangen.

2.2 Einwindungsspulen

Bei Erhöhung des maximalen Feldes muss von der Impulsspulentechnik, die im vorigen Abschnitt behandelt wurde, abgegangen werden. Da der magnetische Druck von 4 GPa, der bei Feldern über 100 T auftritt, die Zugfestigkeit der stärksten bekannten Materialien übersteigt, wird die felderzeugende Spule zerstört (Herlach 1999). Um den dabei entstehenden Schaden zu minimieren, werden nicht mehrere Windungen verwendet, sondern ein einzelner massiver Kupferblock wird als eine Windung hergestellt (Herlach und McBroom 1973). Wie bei Impulsfeldanlagen wird die Energie durch eine Kondensatorbatterie zur Verfügung

gestellt. Eine der ersten Anlagen mit Einwindungsspulen zur Durchführung von Experimenten im Bereich der Festkörperphysik in Feldern bis 250 T wurde von Nakao et al. (1985) entwickelt. Dabei wurde vor allem auf die Unversehrtheit des Probenraumes während des Experiments Wert gelegt. Eine weitere Hochfeldanlage, an der solche Einwindungsspulen verwendet werden, wird in Artikeln von von Ortenberg et al. (2001) sowie von Portugall et al. (1999) beschrieben: Die Erzeugung der hohen Felder ist ein komplexer Vorgang, der von nichtlinearer Flussdiffusion, Erhitzung, mechanischer Deformation und von Schockwellenausbreitung begleitet ist. Bevor die Windung durch den magnetischen Druck und bei hohen Strömen durch die Verdampfung von Kupfer innerhalb von Mikrosekunden (typische Zeit für das Erreichen des Maximums ist 2 μ s) zerstört wird, wird ein Magnetfeld bis zu 300 T erreicht. Der Spulenradius ist beim Maximalfeld um 2-3% vergrößert. Die radiale Explosion dieser Spulen ist nach außen gerichtet, sodass die Probe und der Messeinsatz dabei nicht beschädigt werden. Generell wird angestrebt, die Windung bis zum Erreichen des gewünschten Maximalfeldes unbeschadet zu halten. Dies kann durch die Anpassung der Geometrie und der Anstiegszeit erreicht werden. Die Impulsdauern sind im Bereich von $T_p = 5 \mu$ s. Verringert man die maximale Stromstärke kann man auch Messungen bei niedrigeren Feldern (z.B. bis 20 oder 50 T, abhängig von der Geometrie der Windung) mit derselben Windung durchführen. Probleme dieser Technik stellen die kurze Impulsdauer und das hochfrequente elektromagnetische Rauschen dar. Aufgrund der Änderung des Widerstandes (durch Erhitzen) und der Induktivität (durch Verformung) der Windung während des Feldimpulses, liegt immer ein zeitlich unsymmetrisches Feld vor.

2.3 Flusskompression

Für Felder von mehr als 300 T kommt das Prinzip der Flusskompression zum Einsatz. Dabei wird ein magnetisches Keimfeld erzeugt und dann das Volumen dieses Magnetfeldes durch einen elektrisch leitenden Zylinder verkleinert, indem dessen Radius elektromagnetisch (Cnare 1966) oder explosiv sehr rasch verringert wird. Somit erhöht sich die Feldliniendichte. Durch elektromagnetische Feldkompression konnten Felder bis 600 T erreicht werden (Matsuda et al. 2002). Mit der explosiven Flusskompression wurden bereits Felder bis 2800 T gemessen (Bykov et al. 2001), wobei ca. 50 kg Sprengstoff verbraucht wurden. Solange die Geschwindigkeit der Zylinderinnenwand größer ist als die Flussdiffusionsgeschwindigkeit wird das Magnetfeld im Inneren steigen. Das Maximalfeld wird in dem Moment erreicht, in dem die Geschwindigkeiten des Zylinders und der Flussdiffusion gleich sind (Herlach 2002). Kurz nach dem Erreichen des Maximalfeldes erreicht der Zylinder die Probe im Zentrum. Der

gesamte Messaufbau wird beim Experiment zerstört. Als Maßstab für die Qualität solcher Anlagen gelten die Reproduzierbarkeit der Versuche, ein einfacher Auf- und Zusammenbau, ein kleines Volumen und die Begrenzung der Kosten. Normalerweise werden die Messungen bis 1000 T (Herlach 2001) durchgeführt und dienen vor allem der Grundlagenforschung. Im russischen Sarov und in den USA (Los Alamos in Kooperation mit Sarov) können explosive Flusskompressionsexperimente durchgeführt werden.

3. Die Impulsfeldanlage am IFW Dresden

Die Impulsfeldanlage am IFW Dresden ist eine Pilotanlage für ein Hochfeldprojekt mit Feldern bis zu 100 T, das in Dresden-Rossendorf realisiert wird (Herrmannsdörfer et al. 2003). Die Impulsfeldanlage dient vor allem zur Messung des Magnetowiderstands und der Magnetisierung, wobei die Messeinrichtungen durch die Kernspinresonanz erweitert wurde (Haase et al. 2004). Sie ist aus Sicherheitsgründen auf drei Räume aufgeteilt (siehe auch Krug et al. 2001): den Steuerungsraum, den Spulenraum mit Kryostat und Messwerterfassungselektronik und den Kondensatorraum. Ein schematischer Überblick über die wesentlichen Bestandteile der Anlage ist in Abbildung 3.1 gegeben.

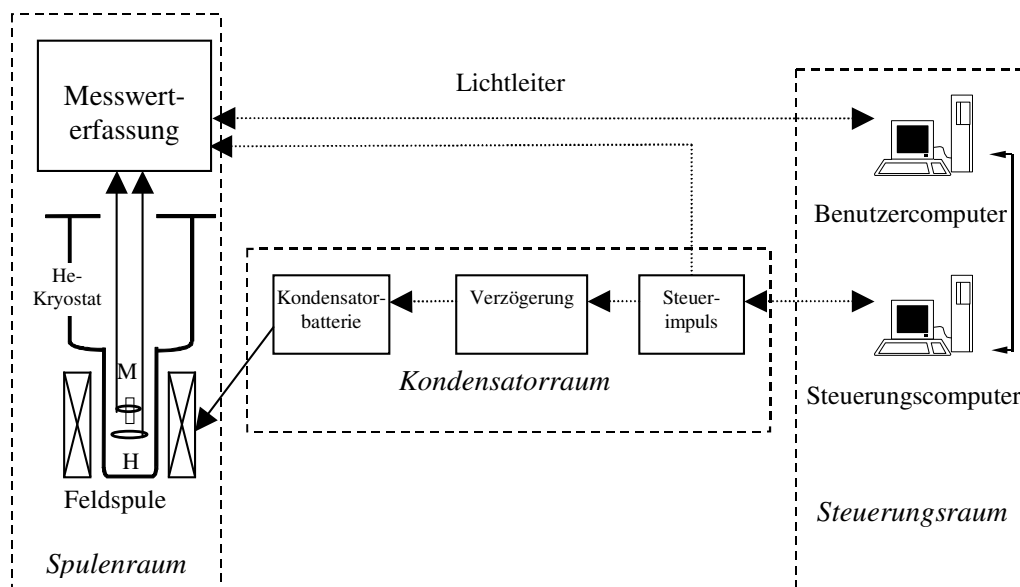


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung der Impulsfeldanlage des IFW Dresden. M und H stehen für die im Zuge dieser Arbeit erfassten Größen Magnetisierung und Magnetfeld.

Die Steuerung der Hochspannungselektronik und damit des Magnetimpulses erfolgt über den Steuerungscomputer, der galvanisch getrennt über Lichtleiterkabel mit der Hochspannungselektronik verbunden ist. Über diesen Computer wird die Auf- und Entladung der Kondensatorbatterien gesteuert und überwacht. Die für das Magnetfeld benötigte Energie wird in einer Kondensatorbank gespeichert, die aus vier Einheiten zu je 5 mF besteht. Sie hat eine maximale Gesamtenergie von 4×250 kJ und eine Maximalspannung von 10 kV. Ein zweiter Computer dient als Benutzercomputer und erlaubt die Anforderung des Feldimpulses und fragt nach erfolgter Messung die Messdaten aus dem Speicheroszilloskop ab (näheres zur Messwerterfassung siehe Kapitel 4). Je nach benötigtem Maximalfeld und zeitlichem Verlauf des Feldimpulses können die Kondensatoreinheiten einzeln oder parallel verwendet werden.

Eine Schaltungsskizze für ein Kondensatormodul ist in Abbildung 3.2 dargestellt: Der Kondensator (C1) wird über ein Ladegerät (in der Skizze zur besseren Übersicht nicht dargestellt) bis zur benötigten Spannung (6 kV für 50 T) aufgeladen. Vor dem Einschalten des Magnetfeldes werden die Ladegeräte vom Stromkreis abgeklemmt. Um die Kondensatorbatterien zu entladen, werden die Thyristorschalter über optische Leitungen ausgelöst. Die Entladung führt zu einem Strom durch die Feldspule (maximal 16 kA) und damit zu einem Magnetfeld. Die Thyristoren sperren nach der ersten Halbperiode des Entladevorgangs. Über die Auswahl eines Widerstands parallel zum Kondensator (Crowbar-Widerstand R_C , Abbildung 3.2) können unterschiedliche Impulsformen nach dem Erreichen des Feldmaximums erzeugt werden (siehe Abbildung 3.3).

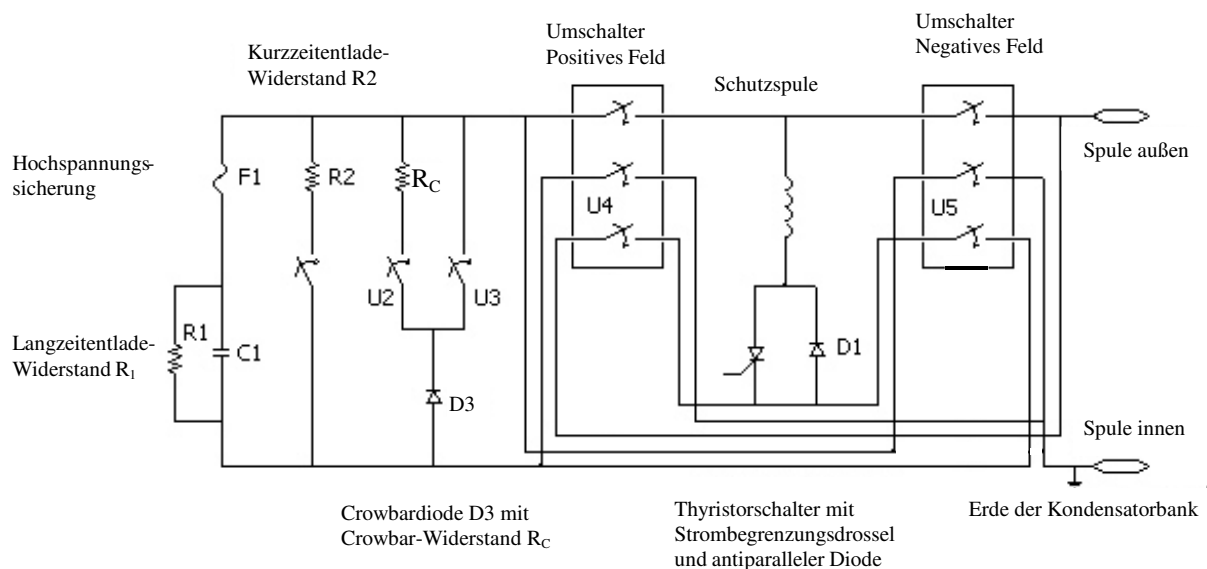


Abbildung 3.2: Schaltungsskizze für ein Kondensatormodul C1 der Impulsfeldanlage am IFW Dresden.

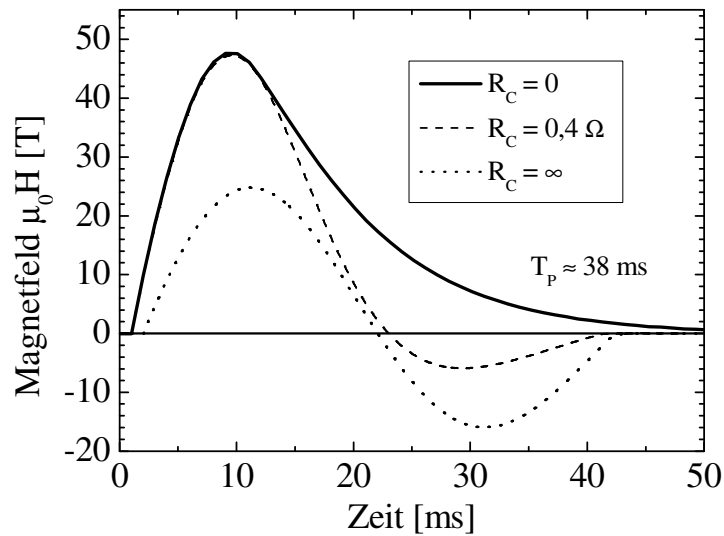


Abbildung 3.3: Zeitlicher Verlauf des Magnetfeldes bei Benützung aller vier Kondensatoreinheiten und bei verschiedenen Werten für den Widerstand R_C .

Die Schalter U2 und U3 (Abbildung 3.2) stellen den Widerstand R_C auf einen der drei möglichen Werte (0 ; $0,4 \Omega$; ∞) ein. Die Schalter U4 und U5 ermöglichen die Auswahl von positivem oder negativem Maximalfeld. Die Widerstände R1 und R2 dienen zur sicheren Entladung bei einem eventuellen Fehlverhalten des Systems. In Abbildung 3.3 sind Beispiele für den zeitlichen Verlauf des erzeugten Feldes dargestellt. Die ungedämpfte Schwingung ($R_C = \infty$) kann nur bis mittlere Maximalfelder von 25 T verwendet werden, um die negative Maximalspannung nicht zu groß werden zu lassen, da die Lebensdauer der verwendeten Kondensatoren drastisch reduziert wird, wenn Spannungen von mehr als 3 kV in negativer Richtung angelegt werden. Da auch für $R_C = \infty$ die Dämpfung nicht verschwindend klein ist (Feldspulenwiderstand R endlich, Gleichung 2.3), ist der Absolutwert des negativen Feldminimums kleiner als das positive Feldmaximum. Für die Überbrückung des Kondensators ($R_C = 0$) kann man den Verlauf der gedämpften Schwingung in Abbildung 3.3 erkennen. Ein definierter Widerstand ($R_C = 0,4 \Omega$) wird gewählt, um (stark verringerte) negative Feldmaxima zu erlauben, auch wenn das Maximalfeld von 50 T in positiver Richtung angelegt wird. Um Messungen sowohl bei positivem Feld bis +50 T (Schalter U4 in Abbildung 3.2) als auch im negativen Feld bis -50 T durchführen zu können, kann die Entladung der Kondensatorbatterie in negativer Richtung (Schalter U5 in Abbildung 3.2) erfolgen, wobei der Innenanschluss der Spule geerdet bleibt und die Kondensatorbatterie mit positiver Spannung aufgeladen wird. Dies erlaubt eine Messung (bestehend aus zwei Feldimpulsen) sowohl bis +50 T als auch bis -50 T. Die Verwendung von Teilen der vier

Kondensatormodule (Änderung der Gesamtkapazität C) ermöglicht es, die Anstiegsgeschwindigkeit (bis zu einem Faktor 2) bei mittlerem Maximalfeld zu variieren. Damit kann die untersuchte Probe auf dynamische Effekte hin untersucht werden. Derzeit können in der Anlage Magnetisierungs- (Eckert et al. 2001), Magnetowiderstands- (Kozlova 2005) und Kernspinresonanzmessungen (Haase et al. 2004) durchgeführt werden.

3.1 Feldspule

Als Feldspule für die Messungen wurde eine „50-Tesla-Spule“ des NHMFL (National High Magnetic Field Laboratory) in Tallahassee (USA) verwendet. Diese Spule ist für die Felderzeugung bis 50 Tesla ausgelegt. Sie ist von flüssigem Stickstoff umgeben, um den Ohmschen Widerstand zu verringern und die Spule nach der Messung zu kühlen. Sie hat eine Induktivität von 1,8 mH und einen Widerstand von rund 40 m Ω bei 77 K. Der Innendurchmesser beträgt 24 mm, die Länge 98 mm. Für diese Spule ergibt sich nach Gleichung 2.4 eine Periodendauer T_P von ca. 38 ms bei Verwendung aller vier Kondensatormodule. Das maximale Feld wird ca. 8,7 ms nach dem Einschalten des Stromes erreicht (siehe Abbildung 3.3). Aufgrund der Spulengeometrie ergibt sich für das Feld ein homogener Bereich innerhalb der Spule, der durch die Länge und Art der Wicklung begrenzt ist. An den Spulenenden tritt ein Feldgradient in radialer und axialer Richtung auf. Die Messungen werden im homogenen Feldbereich vorgenommen. Ein Feldimpuls mit dem Maximalfeld führt zu einer Erwärmung der Spule von 77 K auf ungefähr Raumtemperatur. Die Spulentemperatur wird vor und nach dem Feldimpuls durch eine Widerstandsmessung der Kupferwindungen bestimmt und stellt einen gemittelten Wert dar. Die Erwärmung der Windungen in der Spule ist nicht homogen, sondern ortsabhängig (Herlach 1999). Nach dem maximalen Feldimpuls muss ungefähr 35 Minuten gewartet werden, bevor die nächste Messung vorgenommen werden kann. Diese Zeit wird gebraucht, damit sich die Spule wieder auf 77 K abkühlt. Die durchschnittliche Lebensdauer von Impulsfeldspulen der hier verwendeten Bauart bis 50 T liegt bei ca. 500 bis 600 Maximalfeldversuchen. Zusätzlich zu der erwähnten 50-Tesla-Spule steht auch eine Spule mit einem Maximalfeld von 60 T (Innendurchmesser 15 mm) zur Verfügung, die ebenfalls im NHMFL Tallahassee hergestellt wurde.

3.2 He-Flusskryostat

In dem He-Flusskryostaten (Cryogenic Ltd.), dessen Finger in die Bohrung der felderzeugenden Spule reicht, befindet sich der Messeinsatz zur Feld- und Magnetisierungsmessung (Kapitel 4). Der Innendurchmesser des Kryostaten (12 mm beim Kryostaten der 50-Tesla-Spule) ist die äußere Begrenzung für den verwendeten Messeinsatz. Die möglichen Temperaturen für die Messung liegen zwischen 1,6 K und 300 K. Die Temperatursteuerung (Lakeshore 340) erfolgt mittels Heizer, der den He-Gasstrom heizt. Für Temperaturen unter 4,2 K wird durch Drosselung der He-Zufuhr Unterdruck erzeugt, der Temperaturen bis 1,6 K zulässt. Die Temperatur wird in der Nähe der Probe mit einem Cernox-Thermometer (Brandt et al. 1999) bestimmt. Durch die thermische Ausdehnung der benutzten Messeinsätze ändert sich die Probenlage in Bezug auf die Position des Feldmaximums. Um die Probe bei jeder Temperatur im maximalen Feldbereich zu positionieren, wird die Lage des Messeinsatzes (mit Probe) durch eine definierte Verschiebung korrigiert.

4. Messung des Magnetfeldes und der Magnetisierung

Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgenommenen Magnetisierungsmessungen wurde die Magnetisierung einer Probe als Funktion des angelegten Feldes bestimmt. In den folgenden Abschnitten werden Methoden zur Feld- und Magnetisierungsmessung im Impulsfeld vorgestellt. In Abbildung 4.1 ist ein Überblick über die wesentlichen Elemente der Messung gegeben. Die Messdatenerfassung für die Magnetisierungsmessung erfolgt bei der Anlage im IFW Dresden durch ein Speicheroszilloskop (Yokogawa DL708E) mit mehreren Messkanälen, die die Messwerte des Feldes, der Magnetisierung und des Stroms während des Feldimpulses aufnehmen und zwischenspeichern. Um den Speicherplatz des Oszilloskops optimal auszunutzen, wird der Beginn der Aufnahmezeit (50 ms bzw. 100 ms, je nach zeitlichem Verlauf des angelegten Feldes) mit der Feldimpulszeit synchronisiert. Dazu wird der Steuerimpuls zur Entladung der Kondensatoren zeitlich verzögert, um die Messung kurz vor dem Feldimpuls zu starten (vgl. Abbildung 4.1). Nach dem Feldimpuls und der Entladung der Kondensatorbatterien erfolgt die Übertragung der Messdaten vom Speicheroszilloskop auf den Benutzercomputer, mit dem dann die weitere Verarbeitung erfolgen kann. Typischerweise werden während der Messung pro Messkanal 100 000 Punkte aufgenommen, was für die Magnetisierungsmessungen mehr als ausreichend ist. Die Ermittlung des Feldes H , der Magnetisierung M und des Stroms I wird in den folgenden Abschnitten (4.1, 4.2 und 4.1.4) näher ausgeführt.

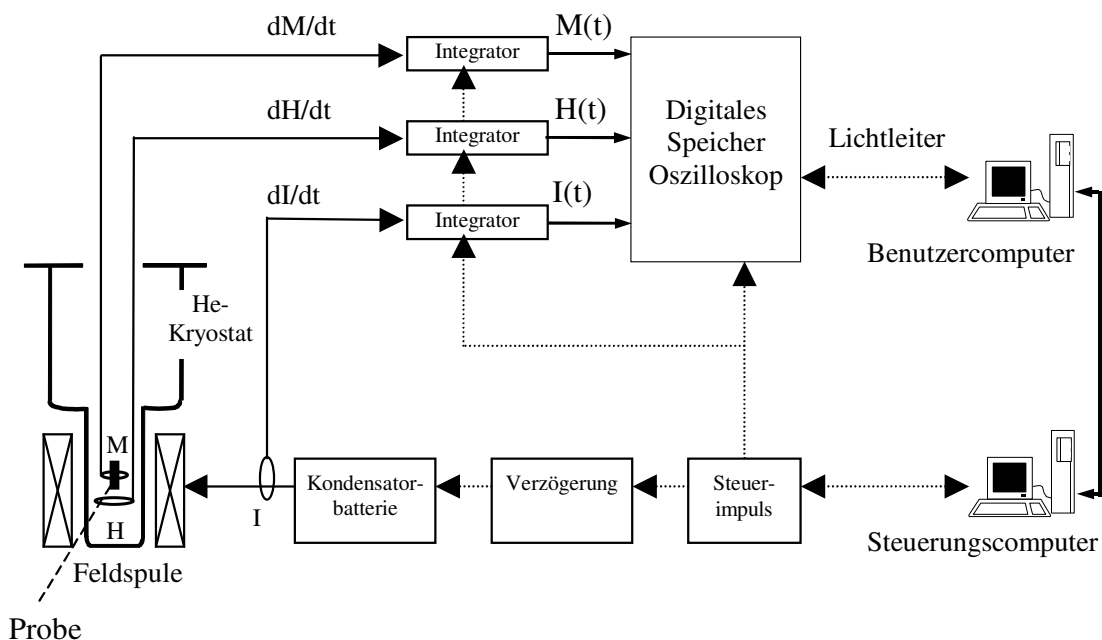


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Messwerterfassung für die Magnetisierungsmessung der Impulsfeldanlage am IFW Dresden (vergleiche Abschnitt 3).

4.1 Messung des magnetischen Feldes

4.1.1 Abnehmerspulen

Eine einfache und standardmäßig eingesetzte Methode, das angelegte Feld in zeitlich veränderlichen magnetischen Feldern zu messen, ist die Verwendung von Abnehmerspulen (engl. Pick-up coils), in denen durch die zeitliche Veränderung des eingeschlossenen Flusses eine Spannung U induziert wird:

$$U = -AN \frac{dB}{dt} \quad (4.1)$$

A ist die Fläche der Abnehmerspule und N die Anzahl der Windungen. Für die Empfindlichkeit einer Abnehmerspule ist neben der hohen zeitlichen Änderung des angelegten Feldes, eine möglichst große Windungsfläche $A_W = AN$ vorteilhaft. Um den zeitlichen Verlauf des Magnetfeldes zu erhalten, muss die induzierte Spannung über der Zeit integriert werden. Die Abnehmerspule muss von der Probe entfernt positioniert sein, damit von ihr kein Störsignal induziert wird. Dies führt dazu, dass die Abnehmerspule in einem Feldbereich liegt, in dem Feldinhomogenitäten größer sind als am Ort der Probe. Wenn sich die Abnehmerspule, z.B. durch Temperaturänderung, axial verschiebt, ändert sich der eingeschlossene Fluss stärker, als dies im homogenen Feldbereich der Fall wäre. Deshalb werden zur Feldmessung meistens zwei Spulen in Serie verwendet, die im gleichen axialen Abstand ober- und unterhalb des Feldmaximums (wo sich die Probe befindet) angebracht sind. Die Feldmessspulen befinden sich wie die Probe innerhalb des Kryostaten.

4.1.2 Kalibrierung der Abnehmerspule

Für die Kalibrierung kann z.B. der Spin-flop-Übergang von MnF_2 bei 4,2 K bei 9,2 T (Felcher und Kleb 1996, Eckert et al. 2001) verwendet werden. Eine andere und genauere Methode der Kalibrierung, die neuerdings bei dieser Anlage zur Anwendung kommt, nutzt das NMR-Signal eines Isotops mit Resonanzfrequenzen im niedrigen und im hohen Feldbereich aus. Dabei wird eine geeignete Mischung aus D_2O und H_2O mit einem Gd-Salz verwendet. In dieser Mischung konnte die Resonanzfrequenz bei 45,7 T beobachtet und damit das Feldmessspulensystem kalibriert werden. Einzelheiten darüber findet man bei Haase et al. (2004). Die Kalibrierung ist temperaturabhängig. Messungen bei 4,2 K und bei 300 K zeigen dagegen, dass der Fehler in der Kalibrierung bei der hier verwendeten Anlage so klein ist, dass er vernachlässigt werden kann.

4.1.3 Hallsonde

Ein Standardgerät zur Magnetfeldmessung ist die Hallsonde. Dabei wird der Halleffekt genutzt, um mit der gemessenen Hallspannung U_H bei vorgegebener Geometrie und Stromstärke I die Größe des Feldes B zu bestimmen:

$$B = -\frac{U_H d}{IR_H} \quad (4.2)$$

d ist die Dicke der Hallsonde und R_H der Hallkoeffizient der von der Art der Ladungsträger, der Ladungsträgerdichte und –beweglichkeit abhängt und deshalb temperaturabhängig ist (von Ardenne et al. 1988). Die Hallspannung folgt dem angelegten Feld schnell genug, sodass das Feld in Impulsfeldanlagen damit bestimmt werden kann. Für die Messung verwendet man am besten rechteckige, möglichst dünne Halbleiterplättchen. Der nichtlineare Anteil der hier verwendeten Hallsonde liegt bei 0,3% für $B = 2$ T. Sie kann im Temperaturbereich von 1,5 bis 373 K eingesetzt werden, wobei die Temperaturdrift nur -0,013% pro Kelvin beträgt. Der Kalibrierfaktor wird vom Hersteller mit $74 \mu\text{V/mT}$ angegeben. Die Hallsonde zeigt bei den Impulsfeldmessungen bis zu 48 T ein lineares Verhalten. Da die Hallsonde sowohl im statischen als auch im zeitlich veränderlichen Feld anwendbar ist, kann sie gut zu Vergleichs- und Kalibrierzwecken verwendet werden. Zur Bestimmung der Lage des Feldmaximums der Feldspule wird die Hallsonde statt einer Probe in den Messeinsatz eingebaut.

4.1.4 Magnetfeldmessung durch Strommessung

Für wiederverwendbare und stabile Magnetspulen (wie in Impulsfeldanlagen) kann der Strom, der durch die Magnetfeldspule fließt, als Maß für das Magnetfeld verwendet werden (vgl. Gleichung 2.1). Um den Strom zu messen, wird eine Rogowskispule verwendet, die in Torusform um den Stromleiter gewickelt ist. In der Rogowskispule wird durch das Magnetfeld um den stromdurchflossenen Leiter eine Spannung induziert, die nach einer Integration über die Zeit proportional zum Strom bzw. zum Magnetfeld in der Magnetfeldspule ist. Diese Messmethode setzt die Reproduzierbarkeit des erzeugten Feldes (limitiert durch die mechanische Verformung der Magnetfeldspule) sowie eine Kalibrierung voraus. Zu Vergleichszwecken und zur Kontrolle des Stromverlaufs wird eine solche – am IFW hergestellte – Rogowskispule auch an der Impulsfeldanlage des IFW Dresden zusätzlich zur Messung mit Abnehmerspulen (Kapitel 4.1.1) benutzt.

4.2 Messung der Magnetisierung

In zeitlich veränderlichen Magnetfeldern kann die Magnetisierung M einer Probe induktiv gemessen werden. Die Probe befindet sich dabei innerhalb einer Abnehmerspule. Die gemessene magnetische Induktion enthält sowohl die Magnetisierung als auch das angelegte Feld: $B = \mu_0(H+M)$. Zur Bestimmung der Magnetisierung wird das rein feldinduzierte Signal (proportional zu dH/dt) abgezogen. Diese Subtraktion erfolgt über eine zweite, separate Spule, die entgegengesetzt zur eigentlichen Abnehmerspule gewickelt, in Serie zur Abnehmerspule angeschlossen ist und keine Probe enthält. Diese zweite Spule ist die Kompensationsspule und die Anordnung von Abnehmer- und Kompensationsspule wird im Folgenden als Abnehmerspulensystem bezeichnet. Um die Kompensationsspulen richtig zu dimensionieren, muss darauf geachtet werden, dass die zu messende Probe vollständig im homogenen Empfindlichkeitsbereich des Abnehmerspulensystems liegt. Unter der Kompensation versteht man das Verhältnis zwischen der induzierten Spannung mit und ohne Verwendung der Kompensationsspule. Sie stellt ein Maß der Auslöschung des gemessenen Feldsignals dar. Um eine gute Kompensation zu erreichen, sollten die Windungsflächen A_W beider Spulen gleich sein. Durch mechanische Spannungen sowie durch temperaturbedingte Änderungen des Spulensystems ändert sich die Kompensation mit der Temperatur. Zur Bestimmung der Magnetisierung wird die induzierte Spannung elektronisch integriert. Die wichtigsten Spulensysteme werden in den Abschnitten 4.2.1 und 4.2.2 erläutert.

Der Durchmesser der unten angeführten Abnehmerspulensysteme sind nach außen durch den Kryostaten und nach innen durch die Anforderung eines Probenhalters von 6 mm Durchmesser begrenzt. Es lassen sich Proben bis 4 mm Durchmesser und 5 mm Höhe in den Abnehmerspulensystemen unterbringen.

Die Messung der Magnetisierung gut leitfähiger Proben in rasch veränderlichen Feldern (charakteristische Kreisfrequenz ω) ist schwierig. Der Skineffekt spielt eine entscheidende Rolle: Die Eindringtiefe δ

$$\delta = \sqrt{2\rho / \omega\mu_r\mu_0} \quad (4.3)$$

bestimmt die maximale Größe der magnetischen Probe. Dabei ist ρ der spezifische elektrische Widerstand und μ_r die relative Permeabilität. Aufgrund der Wirbelströme kann die Magnetisierung elektrisch gut leitfähiger Proben nur in Pulverform oder in Form dünner Bänder bestimmt werden. Zur mechanischen Stabilisierung wird das Probenmaterial in (unmagnetisches) Epoxydharz eingegossen.

4.2.1 Koaxiale Abnehmerspulensysteme

Zusätzlich zur Abnehmerspule (vergleiche Kapitel 4.1.1) wird eine Kompensationsspule verwendet, die das gleiche axiale Zentrum hat. Solche Systeme haben den Vorteil, dass sie unempfindlich gegenüber Vibrationen sind. Die Abnehmer- und Kompensationsspulen unterscheiden sich in ihrem Durchmesser und ihrer Windungszahl N und somit in der Kopplungskonstante des induzierten Probensignals zum magnetischen Moment der Probe. Die koaxiale Kompensationsspule detektiert und subtrahiert deshalb einen Teil des Probensignals. In der 50-T-Spule der Impulsfeldanlage am IFW Dresden wird ein koaxiales Abnehmerspulensystem benutzt (Abbildung 4.2, Eckert et al. 2001).

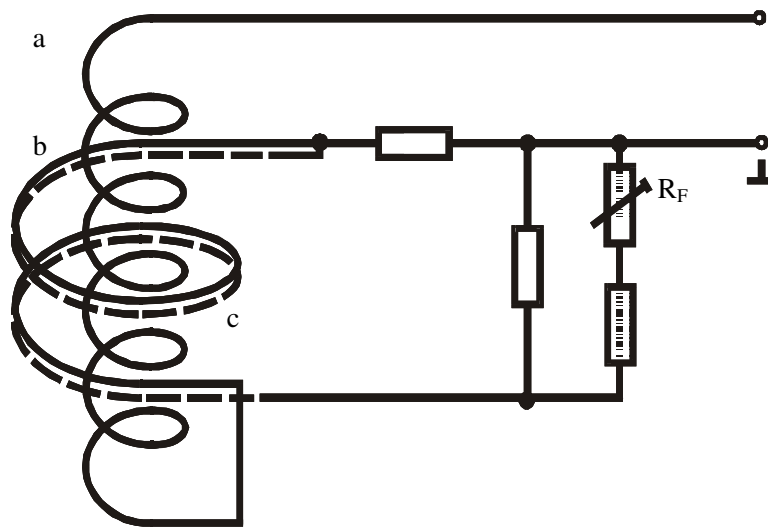


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des koaxialen Abnehmersystems, das in der Impulsfeldanlage für Magnetisierungsmessungen eingesetzt wird (nach Eckert et al. 2001). (a) Abnehmerspule ($\varnothing = 6,8$ mm, $N = 182$) (b) Kompensationsspule ($\varnothing = 11$ mm, $N = 68$). Die gestrichelte Linie (c) stellt die Windungen der Feinkompensation dar.

Die Länge der Kompensationsspule wurde so gewählt, dass ein möglichst homogener Empfindlichkeitsbereich im Zentrum des Abnehmerspulensystems erhalten werden kann. Bei einer langen Abnehmer- bzw. Kompensationsspule wird das gemessene Signal unempfindlicher gegenüber Abweichungen der Probenposition von der Ideallage in axialer Richtung. Eine Verschiebung der Probe von ± 2 mm aus dem Zentrum verändert das integrierte Messsignal um weniger als 0,2%. Durch die hohe Homogenität dieses Abnehmerspulensystems kann davon ausgegangen werden, dass der Einfluss der Probengeometrie auf das gemessene Signal relativ klein ist. Da sich die Windungsflächen der Abnehmer- und Kompensationsspulen durch Temperaturänderung ändern, wird eine zusätzliche Kompensationsspule (so genannte Feinkompensation) verwendet. Der Widerstand

R_F dient zur Einstellung der temperaturabhängigen Feinkompensation. Der optimierte axiale Abstand der Windungen der Kompensationsspule ist doppelt so groß wie jener der Abnehmerspule, deshalb ist es leicht, die Feinkompensationsspule zwischen die Windungen der Kompensationsspule zu wickeln. Ohne die Feinkompensation wäre das integrierte Leersignal hauptsächlich proportional zum angelegten Magnetfeld, da der Unterschied der Windungsflächen von Abnehmer- und Kompensationsspule nicht verschwindet. Trotz der guten Kompensation von 4×10^{-5} ist das gemessene Leersignal (vgl. Abbildung 4.3) nicht verschwindend klein und muss besonders bei kleinen Probensignalen (< 2 emu) vom Messsignal abgezogen werden.

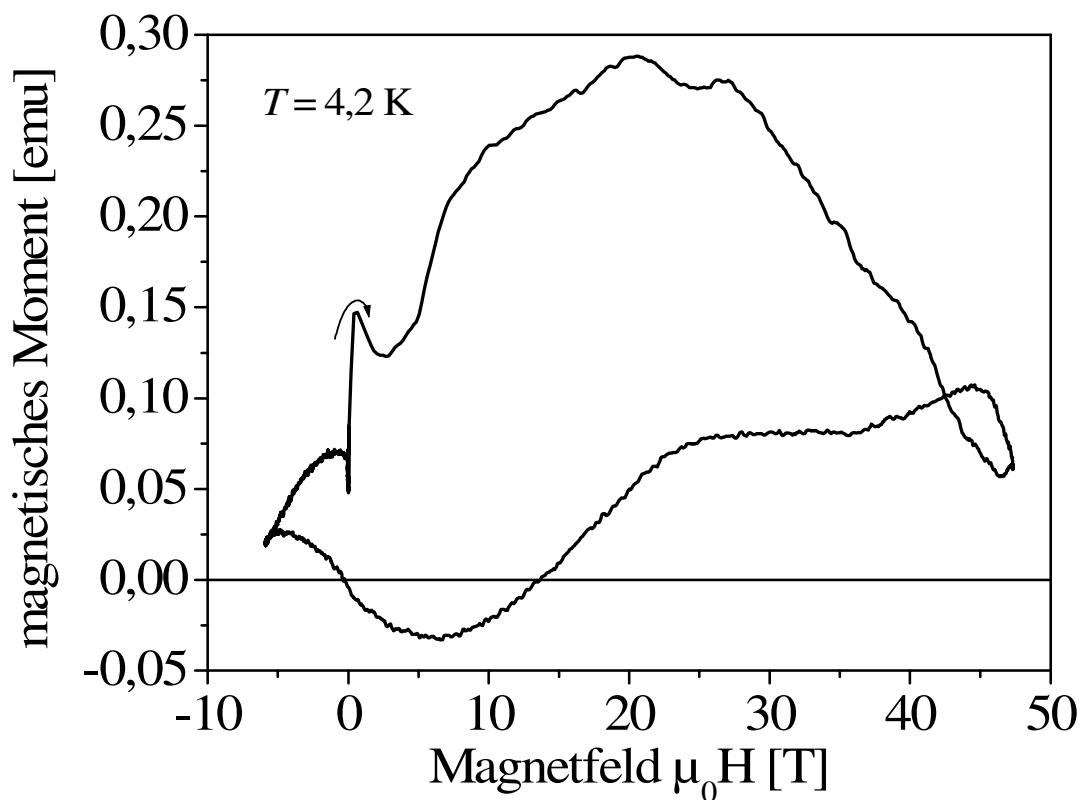


Abbildung 4.3: Leersignal des coaxialen Abnehmerspulensystems in der Impulsfeldanlage bei 4,2 K. Der Pfeil gibt den Verlauf des Leersignals im Feld an.

4.2.2 Axiale Abnehmerspulensystem

Bei axialen Spulensystemen haben Abnehmer- und Kompensationsspule eine gemeinsame Rotationsachse und den gleichen Radius und sind in axialer Richtung voneinander entfernt. Solch eine Anordnung erfordert die Homogenität des angelegten Feldes über die Länge des gesamten Abnehmerspulensystems hinweg. Die Messempfindlichkeit dieser Systeme wird besonders durch Vibrationen während des Feldimpulses und der damit verbundenen Lageänderung des Spulensystems relativ zum angelegten Feld verringert. Um diese

Vibrationsanfälligkeit zu verringern, wird die Kompensationsspule auf zwei räumlich getrennte Spulen ober- und unterhalb der Abnehmerspule aufgeteilt. Diese so genannten N/2-N-N/2 Systeme führen zu einer Reduktion der Lageabhängigkeit. Eine weitere Verbesserung des Messspulensystems im Hinblick auf die Verringerung der Abhängigkeit des Signals von der Probenlage bringt eine Aufteilung der mittleren Messspule in zwei Spulen mit optimiertem kleinen axialen Abstand (siehe Grössinger et al. 1995). Im Vergleich zu koaxialen Systemen ist es hier leichter, eine gute Kompensation zu erzielen. Bei axialen Abnehmerspulensystemen beeinflusst die thermische Ausdehnung das Messsignal nicht so stark wie bei koaxialen. Diese Art der Abnehmerspulensysteme wurde bei der 60-T-Spule angewandt, um trotz des geringen Innendurchmessers der Feldspule einen Durchmesser der Proben von bis zu 4 mm zu ermöglichen.

4.2.3 Kalibrierung der Abnehmerspulensysteme

Im Prinzip kann die Kalibrierkonstante, d.h. der Proportionalitätsfaktor in der linearen Beziehung zwischen dem magnetischen Moment der Probe und der durch dieses induzierten und integrierten Spannung, berechnet werden (vergleiche Gleichung 4.1). Da aber die Windungsflächen nicht genau genug bestimmt werden können, ist es üblich, die Abnehmerspulensysteme mit bekannten Proben zu kalibrieren. Als Kalibrierproben eignen sich vor allem elektrisch nicht leitende magnetische Materialien. In unserem Fall wurde eine Kugel aus gesintertem Bariumferrit ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) verwendet (Eckert et al. 2001), deren Sättigungsmagnetisierung bei verschiedenen Temperaturen mit SQUID-Messungen bis 5 T ermittelt wurde (SQUID: Superconducting Quantum Interference Device). In Abbildung 4.4 ist das Ergebnis der Magnetisierungsmessung im SQUID sowie die damit kalibrierte Impulsfeldmessung bei 4,2 K gezeigt. Daraus ergibt sich ein Kalibrierfaktor von 108 emu/V.

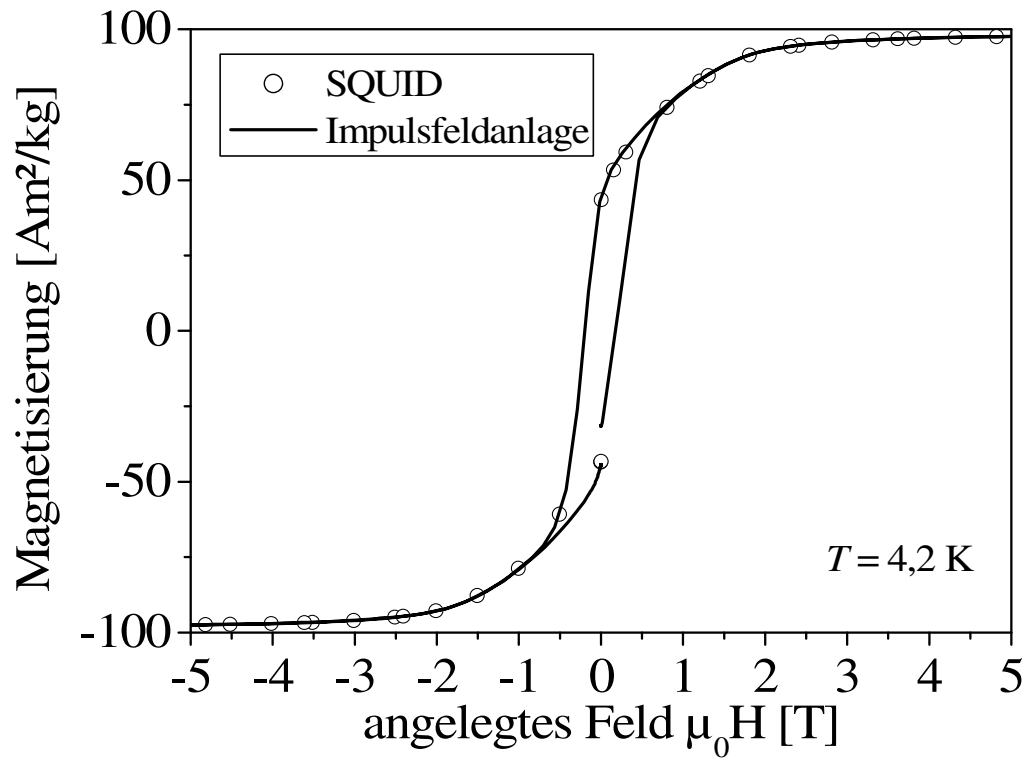


Abbildung 4.4: Messung der Magnetisierung einer Bariumferritkugel ($m = 193,43 \text{ mg}$) bei 4,2 K mit der Impulsfeldanlage und im SQUID. Der Kalibrierfaktor für die Magnetisierung des Impulsfeldmesssystems liegt bei 108 emu/V .

5. Magnetisierungsmessungen in hohen Magnetfeldern

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von Festkörpern untersucht. Zum einen wurde das Hochfeldverhalten von Supraleitern und zum anderen das von magnetischen Materialien untersucht.

Bei Supraleitern können die hohen Felder dazu benutzt werden, charakteristische Felder wie das obere kritische Feld und das Irreversibilitätsfeld bis zu tiefen Temperaturen zu bestimmen.

Es gibt verschiedene Arten an kooperativen magnetischen Erscheinungen, wie z.B. Ferro-, Ferri-, Antiferro-, Helimagnetismus oder auch Spinglasverhalten. Diese unterscheiden sich in der Kopplung der magnetischen Momente und dadurch in ihrem Magnetisierungsverhalten in einem angelegten Magnetfeld. Bei den hier untersuchten magnetischen Materialien handelt es sich um intermetallische Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen. Die magnetischen Eigenschaften solcher Verbindungen werden vorrangig durch das Wechselspiel zwischen dem kristallelektrischen Feld und der Austauschkopplung bestimmt. Die Anwendung hoher Magnetfelder auf solche Materialien ist insbesondere von Bedeutung, wenn durch das Feld die bestehende magnetische Ordnung verändert wird und ein feldinduzierter magnetischer Übergang stattfindet. Die Höhe des Übergangsfeldes sowie dessen Temperaturabhängigkeit wird durch den Mechanismus der zugrunde liegenden magnetischen Strukturänderung bestimmt.

5.1 Hochanisotrope Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen

In diesem Abschnitt werden Hochfeldeigenschaften ferro- oder ferrimagnetischer Verbindungen mit großer magnetischer Anisotropie vorgestellt. Zu Beginn werden Grundlagen für das magnetische Verhalten der untersuchten Verbindungen angeführt.

In Kristallstrukturen mit einer ausgezeichneten Achse (z.B. hexagonal, tetragonal) lässt sich die magnetische Anisotropieenergie E_A durch die folgende Reihenentwicklung beschreiben:

$$E_A = K_1 \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta + K_3 \sin^6 \Theta + \dots \quad (5.1)$$

K_i ($i = 1, 2, \dots$) sind die (temperaturabhängigen) Anisotropiekonstanten, Θ der Winkel zwischen der kristallographischen c-Achse und dem Magnetisierungsvektor. Hier sind Anisotropieeffekte innerhalb der Ebene senkrecht zur c-Achse vernachlässigt. In einem äußeren Feld wird die Richtung des Magnetisierungsvektors durch das Minimum von E_A -

$\mu_0 M_S H \cos(\varphi - \Theta)$ bestimmt, wobei φ der Winkel des Feldes mit der c-Achse ist (siehe Abbildung 5.1).

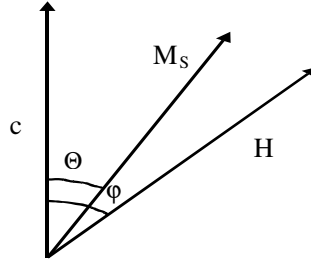


Abbildung 5.1: Winkel zwischen c-Achse, Sättigungsmagnetisierung M_S und Magnetfeld H .

In den meisten magnetisch anisotropen Verbindungen spielen bei Raumtemperatur praktisch nur K_1 und K_2 eine Rolle, da die Konstanten höherer Ordnung vernachlässigbar klein sind. Wenn K_1 und K_2 positiv sind, dann ist die Verbindung magnetisch uniaxial und die c-Achse ist die magnetisch leichte Richtung in der die Magnetisierung im Nullfeld liegt. Wird in diesem Fall ein Feld senkrecht zur leichten Richtung angelegt, so steht die Magnetisierung für Felder größer als das Anisotropiefeld

$$H_A = \frac{2K_1 + 4K_2}{\mu_0 M_S} \quad (5.2)$$

senkrecht zur c-Achse (siehe z.B. Livingston 1987, de Groot 1998).

Die Anisotropiekonstanten können für die makroskopische Beschreibung der magnetischen Anisotropie verwendet werden. Für eine mikroskopische Beschreibung sind sie nicht ausreichend. Deshalb wird im Folgenden der Zusammenhang zwischen der Kristallstruktur und der magnetischen Anisotropie behandelt. Bei den hier untersuchten Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen kommt der Hauptbeitrag zur Magnetisierung vom Übergangsmetall. Diese Magnetisierung ist jedoch relativ starr an den Spin bzw. Bahndrehimpuls der Seltenerdionen gekoppelt. Diese Kopplung wird durch ein effektives Austauschfeld H_{ex} beschrieben. (Es handelt sich dabei um eine näherungsweise Beschreibung der Austauschwechselwirkung, die so genannte Molekularfeldnäherung. Es gilt $H_{ex} = -n_{RT} M_T$; n_{RT} ist die effektive Austauschkonstante und M_T die Magnetisierung des Übergangsmetalluntergitters.) Wegen der nichtaufgefüllten 4f-Schale erfahren die Seltenerdionen eine starke Anisotropieenergie, die vom elektrischen Kristallfeld verursacht wird. Dieses ist das elektrische Feld an einem Punkt im Kristall, das von den Ladungen in der

Umgebung erzeugt wird. Das elektrische Kristallfeld beeinflusst die lokale Ausrichtung der Ladungsverteilung der 4f-Elektronen und damit auch deren Bahndrehimpuls; wegen der Spin-Bahn- und der Austauschwechselwirkung zwischen den 3d- und den 4f-Elektronen entsteht die magnetische Anisotropie der 3d-Magnetisierung. Die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kristallfeld und dem Seltenerdion wird durch den Kristallfeld-Hamiltonoperator beschrieben:

$$H_{CEF} = \sum_n \sum_{m=0}^n A_n^m \Theta_n \langle r^n \rangle O_n^m \quad (5.3)$$

A_n^m sind die Kristallfeldkoeffizienten, Θ_n die Stevensfaktoren, $\langle r^n \rangle$ die Radialintegrale (bestimmt aus Hartree-Fock Rechnungen: Freeman und Watson 1962) und O_n^m die Stevensoperatoren (siehe z.B. Jensen und Mackintosh 1991, Franse und Radwański 1993). Die Kristallfeldkoeffizienten A_n^m beschreiben die räumliche Ladungsverteilung in der Umgebung der 4f-Elektronen und somit die kristallographische Umgebung des Seltenerdplatzes. Für hohe Temperaturen dominiert der Beitrag zweiter Ordnung A_2^0 gegenüber den anderen Koeffizienten. Die Beiträge zur Anisotropie und zur Magnetisierung können für eine Atomsorte an verschiedenen Kristallplätzen verschieden groß sein und sogar unterschiedliche Vorzeichen annehmen (Franse et al. 1994).

Aus den meisten Experimenten an Seltenerdverbindungen folgt, dass die magnetischen Momente des Seltenerdions mit dem berechneten Moment übereinstimmen, wenn für das Seltenerdelement dreifache Ionisierung angenommen wird (de Groot 1998). Ausnahmen von dieser Regel sind insbesondere für Ce, Eu und Yb bekannt. Die in Gleichung 5.3 auftretenden Stevensfaktoren Θ_n , hängen von den Quantenzahlen L, S und J ab. Sie beschreiben, wie die räumliche Ladungsverteilung der 4f-Elektronen des Seltenerdions bezogen auf die Richtung des Gesamtdrehimpulses \vec{J} geformt ist: verlängert ($\Theta_2 > 0$) oder abgeflacht ($\Theta_2 < 0$). In Tabelle 1 sind die Stevensfaktoren Θ_2 für einige Ionen zusammengestellt:

Tabelle 1: Stevensfaktor Θ_2 für ausgewählte Seltenerdionen (nach Jensen und Mackintosh 1991, de Groot 1998)

Ion	Stevens Faktor Θ_2
Ce^{3+}	$-5,714 \cdot 10^{-2}$
Pr^{3+}	$-2,101 \cdot 10^{-2}$
Nd^{3+}	$-0,428 \cdot 10^{-2}$
Sm^{3+}	$4,270 \cdot 10^{-2}$
Dy^{3+}	$-0,6349 \cdot 10^{-2}$

Für das Auftreten magnetischer Anisotropie vom Typ „leichte Richtung“ in einer Seltenerd-Übergangsmetallverbindung gilt grob, dass das Produkt aus dem Kristallfeldkoeffizienten A_2^0 und dem Stevensfaktor Θ_2 negativ sein muss. Für A_2^0 und Θ_2 mit gleichem Vorzeichen liegt die Magnetisierung senkrecht zur c-Achse (siehe z.B. Jensen und Mackintosh 1991). In diesem Falle wird diese Ebene als die magnetisch leichte Ebene bezeichnet. Betrachtet man die Vorzeichen für Θ_2 aus Tabelle 1, so wird deutlich, dass Verbindungen mit gleicher Kristallstruktur für Samarium eine andere Anisotropie (leichte Richtung bzw. leichte Ebene) haben als für die anderen hier angeführten Seltenerdelemente. Mit sinkender Temperatur steigt der Einfluss der Kristallfeldkoeffizienten höherer Ordnung.

Prinzipiell können die Kristallfeldkoeffizienten aus der Ladungsverteilung im Metall berechnet werden, doch die Ergebnisse geben aufgrund der zum Teil nicht bekannten und komplizierten Ladungsverteilung die experimentellen Resultate nur schlecht wieder (siehe z.B. Jensen und Mackintosh 1991). Deshalb werden die Kristallfeldkoeffizienten oft als Parameter angesehen, deren Werte zur Beschreibung des Experiments angepasst werden. Es gibt einen Zusammenhang zwischen den Kristallfeldkoeffizienten A_n^m und den Anisotropiekonstanten K_i (siehe z.B. Franse und Radwański 1993). Die experimentell gefundenen Werte der Anisotropiekonstanten können für die näherungsweise Bestimmung der Kristallfeldkoeffizienten verwendet werden. Für diese Berechnung geben Kuz'min und Coey (1994) die lineare Theorie als einen möglichen Zugang an. In der linearen Theorie wird davon ausgegangen, dass das Ion immer in seinem Grundzustand ist und dieser durch das Kristallfeld nicht beeinflusst wird (de Groot 1998). Die Terme höherer Ordnung in der Anisotropieenergie werden vernachlässigt. Die Temperaturabhängigkeit der Seltenerdbeiträge

zur Anisotropieenergie können analytisch auf Basis dieser linearen Näherung beschrieben werden. Die Relationen $K_i(A_n^m, T, H_{\text{ex}})$ für uniaxiale Kristalle sind bei Kuz'min und Coey (1994) aufgelistet. Diese Relationen gelten, wenn das Austauschfeld H_{ex} groß im Vergleich zum Anisotropiefeld (bzw. den Kristallfeldkoeffizienten) ist. Sie stellen Näherungen dar, mit denen der Magnetisierungsverlauf im angelegten Feld durch die so genannten effektiven Kristallfeldkoeffizienten beschrieben werden kann. Diese effektiven Kristallfeldkoeffizienten können aber das Energieniveauschema für das Seltenerdelement nicht richtig wiedergeben. Magnetisierungsmessungen an Einkristallen in hohen Feldern bieten eine Kontrollmöglichkeit zur Überprüfung eines Satzes von möglichen Kristallfeldkoeffizienten (Motokawa et al. 1985).

Bei speziellen Kombinationen der Werte und Vorzeichen der Anisotropiekonstanten K_i kommt es zu Unstetigkeiten im Magnetisierungsprozess, d.h. der Abhängigkeit der gemessenen Magnetisierung vom Feld während des Aufmagnetisierens, die als Übergänge erster Ordnung bekannt sind (FOMP: First Order Magnetisation Process, siehe Asti und Bolzoni 1980). Diese Übergänge sind mit der Existenz unterschiedlicher Energieminima von E_A in Abhängigkeit von der Magnetisierungsrichtung Θ (Gleichung 5.1) verbunden. Ein Minimum der magnetischen Gesamtenergie kann durch die mit dem angelegten Feld verbundene irreversible Drehung der Magnetisierungsrichtung aus der ursprünglichen bevorzugten Lage erreicht werden. Somit wird eine neue magnetische Struktur eingestellt. Diese Phasenübergänge sind temperaturabhängig und können eine Hysterese aufweisen. Besonders deutlich tritt ein FOMP (sofern vorhanden) bei Magnetisierungsmessungen an Einkristallen auf.

Wenn sich die Magnetisierung in einem engen Feldbereich stark (sprunghaft) erhöht, so spricht man von einem metamagnetischen Übergang (Gignoux und Schmitt 1995). Der Begriff wird heute unabhängig vom zugrunde liegenden Mechanismus verwendet; er wurde ursprünglich im Zusammenhang mit dem feldbedingten Aufbrechen von antiferromagnetischen Bindungen gebraucht.

Unter Spinumorientierung versteht man alle temperatur- (oder auch druck-) induzierten Änderungen der Magnetisierung oder ihrer Richtung. Diese Übergänge finden ohne die Einwirkung eines äußeren Feldes statt und können von erster oder zweiter Ordnung sein.

Koerzitivfeldmechanismen in Dauermagneten

Dauermagnete besitzen eine magnetische Anisotropie vom Typ „leichte Richtung“ und zeichnen sich durch eine hohe magnetische Energiedichte aus, die ein hohes Anisotropiefeld H_A und eine hohe Sättigungsmagnetisierung M_S zur Voraussetzung hat. Diese hohen Werte von M_S und H_A in Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen entstehen durch die Kombination der hohen Anisotropie der Seltenerdelemente und der Magnetisierung der Übergangsmetalle (Curietemperaturen oberhalb Raumtemperatur sowie große Magnetisierung). Oft sind weitere Elemente wie Bor in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Titan in $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ oder Stickstoff als interstitielle Beladung bei $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ entscheidend, um geeignete Festkörperstrukturen zu erhalten. Zu den extrinsischen Größen zählen jene, deren Werte vor allem vom Gefüge bzw. der Mikrostruktur und somit von der Herstellungsart des Materials abhängig sind. Diese Größen werden durch die intrinsischen Materialkonstanten beschränkt. Zu den extrinsischen Größen zählen das Koerzitivfeld jH_c und die speicherbare magnetische Energiedichte $(BH)_{\max}$ („Energieprodukt“). Die Größe des Koerzitivfelds ist entscheidend für die Einstufung eines Materials als hart- oder weichmagnetisch. Es wird nach oben hin durch die Anisotropiefeldstärke begrenzt, ist aber in der Regel sehr viel kleiner als diese. Das Koerzitivfeld von Dauermagneten wird in den meisten Fällen durch einen der beiden folgenden Mechanismen bestimmt: durch die Verhinderung der Keimbildung entgegengesetzt magnetisierter Bereiche oder durch Verankerung von Domänenwänden. In den Keimbildungsmagneten benötigt man ein Feld, das groß genug ist, magnetische Domänen zu bilden, die, nachdem die Keimbildung stattgefunden hat, leicht im Material wachsen können, da die Domänenwandverschiebung leicht vollzogen werden kann. Bei Magneten, deren Koerzitivfeldmechanismus durch Verankerung der Domänenwände bestimmt ist, bilden sich relativ leicht Domänen in Richtung des angelegten Feldes, das Anwachsen dieser Bereiche wird jedoch durch die beschränkte Beweglichkeit (starke Verankerung) der Domänenwände behindert. Der Prozess der Keimbildung ist analog zur Keimbildung in verschiedenen Phasenübergängen wie Verfestigung oder Ausscheidung (Livingston 1987). So stellt die Oberflächenenergie des Keimes eine Energiebarriere dar, die überwunden werden muss, bevor der Keim anwachsen kann. Eine Verringerung des Keimbildungsfeldes wird oftmals durch eine lokale Verringerung der Anisotropiekonstanten K an Defekten verursacht, so dass der bereits erwähnte große Unterschied zwischen jH_c und H_A zu Stande kommt. Meist sind jedoch die Größe und die Eigenschaften eines solchen lokalen Defekts unbekannt. Die Keimbildung wird in modernen (z.B. NdFeB -) Sintermagneten dadurch reduziert, dass das

Material in viele kleine Kristallite mit möglichst glatter Oberfläche unterteilt ist, die durch eine dünne paramagnetische Korngrenzenphase voneinander getrennt sind.

Im Falle der Magnete vom Verankerungstyp wirken sich Defekte positiv auf jH_c aus, indem sie die Beweglichkeit der Domänenwände herabsetzen. Die optimale Größe der Defekte ist durch die Domänenwandstärke gegeben, die durch

$$\delta_B = \pi \sqrt{A/K} \quad (5.4)$$

mit A als der Austauschkonstanten und K der Anisotropiekonstanten (des als magnetisch uniaxial vorausgesetzten Materials) definiert ist.

Folgende Kriterien zur Unterscheidung zwischen Magneten, deren Koerzitivfeldmechanismus durch Keimbildung oder Verankerung bestimmt ist, sind bekannt (Livingston 1987):

1) Eine geringe Anfangssuszeptibilität der Neukurve ist ein Kennzeichen für Magnete vom Verankerungstyp (z.B. kommerzielle Magnete mit $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ als Hauptphase), während Keimbildungsmagnete eine große Anfangssuszeptibilität aufweisen (z.B. gesinterte kommerzielle Magnete, die $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ oder SmCo_5 als Hauptphase haben). Wenn die Anfangssuszeptibilität klein ist, was auf die Abwesenheit von Domänenwandverschiebung hindeutet, so bedeutet dies, dass die Kristallgröße entweder unter dem kritischen Wert für ein Einbereichsteilchen (siehe Gleichung 5.5) liegt oder dass die Domänenwände verankert sind. Durch Untersuchungen der Mikrostruktur lassen sich beide Möglichkeiten unterscheiden.

2) Thermische Remagnetisierung tritt stark bei Magneten mit Keimbildungsmechanismus und hohen Keimbildungsfeldern auf. Unter thermischer Remagnetisierung versteht man ein Ansteigen der Magnetisierung bei Erwärmung, wenn die Probe vorher einer Feldentmagnetisierung ausgesetzt war (Müller et al. 2000).

3) Durch Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop ist es möglich, feine Ausscheidungsstrukturen zu beobachten, die als Verankerungszentren bei den entsprechenden Magneten auftreten können, während Magnete mit Keimbildungsmechanismus solche Verankerungszentren nicht brauchen.

4) Bei Magneten mit Verankerungsmechanismus ist das Koerzitivfeld innerer Magnetisierungsschleifen nahezu unabhängig vom vor der Messung angelegten Aufmagnetisierungsfeld, solange dies groß genug ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes liefert keine eindeutige Aussage über den Koerzitivfeldmechanismus, da sowohl die Keimbildung als auch das Losreißen der

Domänenwände durch thermische Aktivierung unterstützt werden kann. Zusätzlich kann die magnetische Wechselwirkung zwischen den Körnern den Koerzitivfeldmechanismus beeinflussen. In einer Untersuchung von Inoue et al. (1983) über SmCo_5 -Pulver wird für die Verkleinerung der Koerzitivfeldstärke mit fortgesetztem Mahlen und damit kleiner werdender Korngröße die plastische Verformung als mögliche Ursache angeführt. Durch mechanisches Mahlen wird zusätzlich zum Einbringen von Fehlstellen und der Erhöhung der lokalen Spannungen bei SmCo_5 eine Unordnung auf atomarer Ebene, besonders am Beginn des Mahlens, eingebracht (Leslie-Pelecky und Schalek 1999). Wenn beim Mahlen Pulvertelchen entstehen, deren Größe den so genannten Einbereichsteilchendurchmesser

$$D_c \approx \mu_0 \sqrt{AK} / J_s^2 \quad (5.5)$$

unterschreitet, können sich innerhalb der Teilchen keine Domänenstrukturen mehr ausbilden und die Einteilung in Haftungs- und Keimbildungstypen verliert für Magnete, die aus solchen feinen Teilchen bestehen, ihren Sinn. Bei SmCo_5 beträgt D_c etwa $1,5 \mu\text{m}$, während der Wert von $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bei $0,2 \dots 0,3 \mu\text{m}$ liegt (Skomski und Coey 1999). Die Magnetisierungsprozesse in solchen Feinteilchenmagneten hängen stark von der Art und der Stärke der magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ab. Die Wechselwirkungen können zu kooperativen Magnetisierungsstrukturen, beispielsweise den so genannten Wechselwirkungsdomänen, führen (Rave et al. 1996).

Eine besondere Form des Verankerungsmechanismus (intrinsische Verankerung) tritt auf, wenn das Verhältnis aus Anisotropieenergie und Austausch sehr groß ist. Bei genügend großer Anisotropiekonstante können die Blochwände (Gleichung 5.4) so dünn werden, dass sie in die Größenordnung der Gitterkonstanten kommen und deshalb im Kristallgitter verankert werden (Zijlstra 1970, van den Broek und Zijlstra 1971). Dünne Domänenwände sind gleichbedeutend mit großen Winkeln zwischen benachbarten Spins innerhalb der Domänenwände, was bei ihrer Beschreibung zur Betrachtung diskreter magnetischer Momente führt. Es besteht eine Energiedifferenz zwischen den Positionen, bei denen sich die Domänenwandmitte am Ort einer Kristallgitterebene und dazwischen befindet. Dies führt nach Buschow und Brouha (1976) zu den folgenden Eigenschaften von Materialien, die dünne Domänenwände beinhalten:

- 1) Die homogene Domänenwandverankerung innerhalb des ganzen Kristalls führt zu einem intrinsischen Koerzitivfeld.

2) Die Neukurve verlässt den Nullpunkt im $M(H)$ -Diagramm bei Feldanlegung fast horizontal, steigt bei einem bestimmten Feld stark an, und erreicht dann Magnetisierungswerte nahe der Sättigungsmagnetisierung. Das Feld, bei dem die Magnetisierung stark steigt, ist im Allgemeinen ungefähr gleich dem Koerzitivfeld.

3) Das Auftreten der Potentialbarriere zwischen den stabilen Positionen der Domänenwände beinhaltet, dass der Magnetisierungsprozess thermisch aktiviert ist.

Barbara et al. (1972) weisen darauf hin, dass die große Zeitempfindlichkeit des Koerzitivfeldes bei Material mit dünnen Domänenwänden eine große Unzulänglichkeit beim Gebrauch als Dauermagnet darstellt. Mehr zur Abhängigkeit von der Feldänderungsrate findet sich in Kapitel 6. Mit dem Auftreten von dünnen Blochwänden ist auch eine starke Abhängigkeit der Magnetisierung von der thermischen und magnetischen Vorgeschichte verbunden (Chuang et al. 1982). Der experimentelle Nachweis für intrinsische Verankerung ist schwierig, da jeder Kristallgitterdefekt zu einem (größeren) Koerzitivfeld führen kann, das den intrinsischen Effekt verschleiert (van den Broek und Zijlstra 1971).

5.1.1 FOMP in einem $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristall

$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hat seit seiner Entdeckung als Ausgangsmaterial für Dauermagnete (Sagawa et al. 1984, Croat et al. 1984) großes Aufsehen erregt, da es eine sehr hohe magnetische Energiedichte ohne die Verwendung des teuren Kobalts ermöglicht. $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ kristallisiert in einer tetragonalen Kristallstruktur ($P4_2/mnm$, Raumgruppe 136). Die Eisenatome besetzen sechs verschiedene kristallographische Plätze, wohingegen von Neodym zwei verschiedene Plätze (4f und 4g) besetzt werden (Herbst et al. 1984). Die Curietemperatur ist trotz des hohen Eisenanteils gering ($T_C = 303$ bis 321°C , Hock 1988, Givord et al. 1984). Bei Raumtemperatur ist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ferromagnetisch wobei die Magnetisierung in Richtung der c-Achse („leichte Richtung“) liegt. Die magnetischen Neodym- und Eisenuntergitter (die aus weiteren Untergittern bestehen) sind durch die Austauschwechselwirkung kollinear aneinander gekoppelt. Einer der ersten Messungen des Anisotropiefeldes führten Grössinger et al. (1984) mittels der SPD-Methode (Singular Point Detection, Asti und Rinaldi 1972) durch. Bei Raumtemperatur ($\mu_0 H_A \approx 7$ T) trägt zur Anisotropie neben dem Neodym- auch das Eisenuntergitter bei (Cadogan und Coey 1984). Zur Beschreibung der Anisotropieenergie werden die Konstanten bis zur sechsten Ordnung (Gleichung 5.1) und zusätzlich, unterhalb von Raumtemperatur, Konstanten zur Beschreibung der Anisotropie innerhalb der Basisebene gebraucht. Mit sinkender Temperatur sinkt der Wert der ersten Anisotropiekonstante K_1 und wird negativ (Bolzoni et al. 1987), was in Kombination mit den anderen

Anisotropiekonstanten zu einer temperaturinduzierten Spinumorientierung bei 135 K führt. Die Magnetisierungsrichtungen der dann auftretenden magnetischen Struktur liegen in Richtung der Kanten einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche (Bolzoni et al. 1987). Der Öffnungswinkel der Magnetisierung mit der c-Achse wird mit Θ_c bezeichnet und steigt mit fallender Temperatur auf 30° bei 4,2 K an (Givord et al. 1984). Innerhalb der Basisebene ist die Diagonale die magnetisch leichtere Richtung. Wird ein Feld in Richtung der a-Achse angelegt, dann tritt unterhalb von 200 K bei einem bestimmten Feldwert (H_F) ein Sprung in der Magnetisierung auf (siehe Grössinger et al. 1985, Bolzoni et al. 1987, Kou und Grössinger 1991). Dieser Sprung wurde als FOMP (Abschnitt 5.1) identifiziert. Im Feld oberhalb von H_F ist $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ magnetisch gesättigt (FOMP vom Typ I, Asti und Bolzoni 1980). Zur Beschreibung solch eines FOMPs von der gekanteten Struktur in die Sättigung ist die Anisotropiekonstante K_3 notwendig (Asti 1981). Es gibt verschiedene Ansätze, die Spinumorientierung und den FOMP in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ zu beschreiben: Nach Givord et al. (1984) ist die Ursache für die Spinumorientierung das Anwachsen der Kristallfeldwechselwirkung höherer Ordnung im Vergleich zur Austauschwechselwirkung. Dabei begünstigt die Kristallfeldwechselwirkung eine (in geringem Maße) nicht kollineare Anordnung der zwei Neodymuntergitter. Auch Bolzoni und Pirini (1990) führen das Auftreten des Übergangs (und der Spinumorientierung) auf die Konkurrenz der Anisotropien der zwei Neodymuntergitter zurück. Die Magnetisierung des Eisenuntergitters folgt diesen zwei Untergittern. Dabei wird jedes Neodymuntergitter mit Anisotropiekonstanten zweiter und vierter Ordnung (K_1 , K_2) sowie mit Anisotropie innerhalb der Basisebene beschrieben. Radwanski et al. (2002) führen wie Hock (1988) als Erklärung des FOMPs die Anisotropiebeiträge höherer Ordnung des gesamten Neodymuntergitters an, die in Richtung der a-Achse ein zusätzliches Energieminimum für $\Theta = 90^\circ$ verursachen, das bei hohen Feldern erreicht werden kann. Dieselben Anisotropiekonstanten beschreiben auch das (im Nullfeld) tiefer liegende Energieminimum in Bezug auf die Magnetisierungsrichtung, das die Spinumorientierung verursacht.

Magnetisierungsmessungen an $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristallen in hohen Feldern und bei tiefen Temperaturen haben Pareti et al. (1985), Bolzoni et al. (1987), Kido et al. (1987), Kajiwara et al. (1987), Cadogan et al. (1988) und Verhoef et al. (1988) durchgeführt. Dabei wurden Übergangsfelder für den FOMP im Temperaturbereich von 200 bis 77 K sowie bei 4,2 K veröffentlicht. Der Wert des Übergangsfeldes steigt von 200 bis 77 K von rund 12 T auf ca. 16 T an, was nahezu gleich dem Wert bei 4,2 K ist. Um die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes vor allem zwischen 4,2 K und 77 K zu bestimmen, wurden im Zuge dieser

Arbeit Magnetisierungsmessungen an einem Einkristall in der magnetisch schweren Richtung vorgenommen. Der hier untersuchte $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristall wurde am IFW Dresden mittels vertikalem, tiegelfreiem Zonenschmelzen mit optischer Heizung hergestellt (zur Methode siehe Mazilu et al. 2005 sowie Oswald et al. 2005). Der Vorteil dieser Herstellungsmethode liegt im Verzicht auf einen Behälter, was eine Verunreinigung durch diesen ausschließt. Der Einkristall wurde in Argonflussatmosphäre (0,1 MPa) geschmolzen, wobei der Keim und der Stab aus der Vorschmelze entgegengesetzt zueinander rotierten. Die Wachstumsgeschwindigkeit betrug 2 mm/h. Der Einkristall war nach dem Schmelzen 40 mm lang und hatte einen Durchmesser von 6 mm. Die kristallographische Richtung der herausgeschnittenen quaderförmigen Probe (ca. 2,9 mm \times 2,9 mm \times 3,3 mm) wurde durch Röntgenmessungen (Laue-Verfahren) bestimmt. Dabei ergab sich eine Fehlorientierung der Kristallachsen in Bezug zu den Schnittflächennormalen von 7° innerhalb der kristallinen Basisebene und 3° Abweichung von der c-Achse (Mazilu 2005b). Aufgrund der kleinen Abweichungen werden im Folgenden die Richtungen senkrecht zu den Oberflächen der Probe mit den kristallographischen Angaben bezeichnet.

Aus Suszeptibilitätsmessungen wurde für die Curietemperatur ein Wert von 308°C ermittelt (Mazilu 2005b). Die Spinoorientierungstemperatur von 135 K wurde der Messung der Wechselfeldsuszeptibilität χ des Einkristalls in Richtung der a-Achse entnommen. Sie stimmt mit der von Givord et al. (1984) gemessenen überein, unterscheidet sich aber von dem Wert (127 K), der von Chen et al. (1992) bestimmt wurde. In Abbildung 5.2 sind Magnetisierungskurven des am IFW Dresden hergestellten $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristalls dargestellt, die im Impulsfeld bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden.

Unter der Annahme der gekanteten magnetischen Struktur konnte aus der Extrapolation der Magnetisierungswerte für $H \rightarrow 0$ und der Sättigungsmagnetisierung ein Öffnungswinkel Θ_c von 30° für 4,2 K bestimmt werden. Dieser Winkel und seine Temperaturabhängigkeit stimmen mit anderen Messergebnissen (Givord et al. 1984 und Cadogan et al. 1988) überein. Ein Vergleich des Verlaufs der hier gemessenen Magnetisierungskurve mit Literaturwerten zeigt, dass die Magnetisierung für $H < H_F$ zwischen den veröffentlichten Werten in Richtung der a-Achse und der Diagonale liegt. Dieser Unterschied entsteht durch die oben angesprochene Fehlorientierung der untersuchten Probe. Wie man in Abbildung 5.2 erkennt, tritt bei hohen Feldern der FOMP auf, dessen Übergangsfeld und Sprunghöhe mit sinkender Temperatur zunehmen. H_F wird aus dem Mittelwert (steigendes und fallendes Feld) der Maxima der (dM/dH vs. H)-Kurven bestimmt. Die beim Übergang gemessene Hysterese ist breiter als in der Literatur angegeben. Diese Verbreiterung hat nichts mit der kurzen Zeitdauer

des angelegten Magnetfeldes zu tun, wie Messungen mit verschiedener Impulsdauer zeigen. Das gemessene kritische Feld ist hier höher als in der Literatur berichtet. Asti (1981) stellt bei Systemen, in denen ein FOMP auftritt, fest, dass die Abweichung des angelegten Feldes von der schweren Richtung in Richtung der c-Achse zu einer kontinuierlichen Erhöhung des gemessenen Übergangsfeldes führt. Dass trotzdem eine Übereinstimmung der hier gemessenen Sprunghöhe und des Übergangsfeldes mit den Werten von Kajiwara et al. (1987) gefunden werden konnte, lässt vermuten, dass auch bei diesen eine Fehlorientierung vorlag. Nicht nur die Abweichung aus der Basisebene, auch die Abweichung der Feldrichtung von der schweren Richtung innerhalb der Ebene führt zur Verringerung der Sprunghöhe der Magnetisierung bis der Sprung bei einem angelegten Feld in Richtung der Diagonale verschwindet (Bolzoni et al. 1987, Kido et al. 1987). Unter Heranziehung der hier gemessenen Übergangsfelder und der hier gemessenen Fehlorientierung von 3° in Bezug auf die Richtung der c-Achse wurde wie bei Asti und Bolzoni (1985) für eine Abweichung des angelegten Feldes von der schweren Richtung das korrigierte Übergangsfeld berechnet und in Abbildung 5.3 angegeben. Bei dieser Korrektur wird von der magnetischen Gesamtenergie bestehend aus der Anisotropieenergie ohne die Anisotropie in der Basisebene (vgl. Gleichung 5.1) sowie der Zeemanenergie (Gleichung 1.1) ausgegangen.

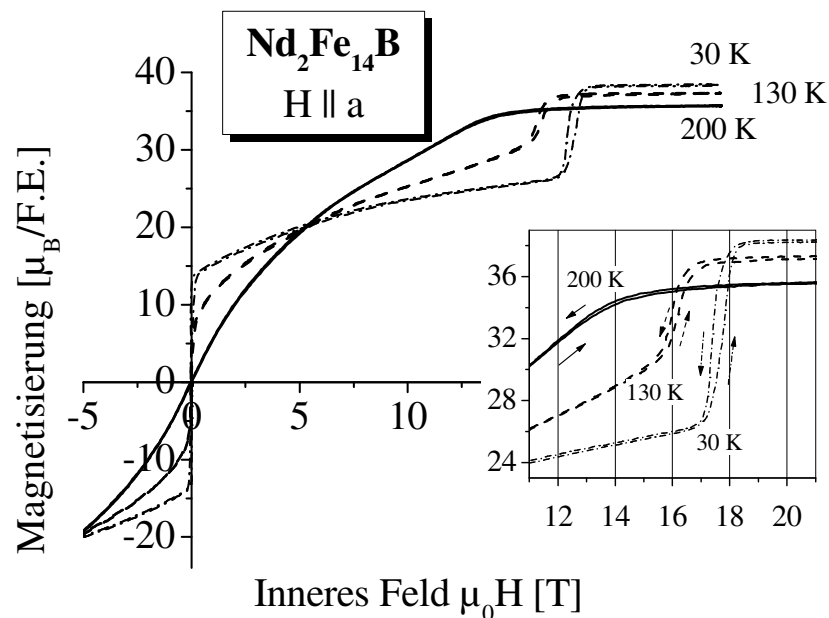


Abbildung 5.2: Magnetisierungskurven eines $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ -Einkristalls in magnetisch schwerer Richtung ($H \parallel a$) bei verschiedenen Temperaturen. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Bereich des FOMPs. Die Pfeile darin beschreiben das Durchlaufen der für die FOMPs charakteristischen Hystereseschleifen.

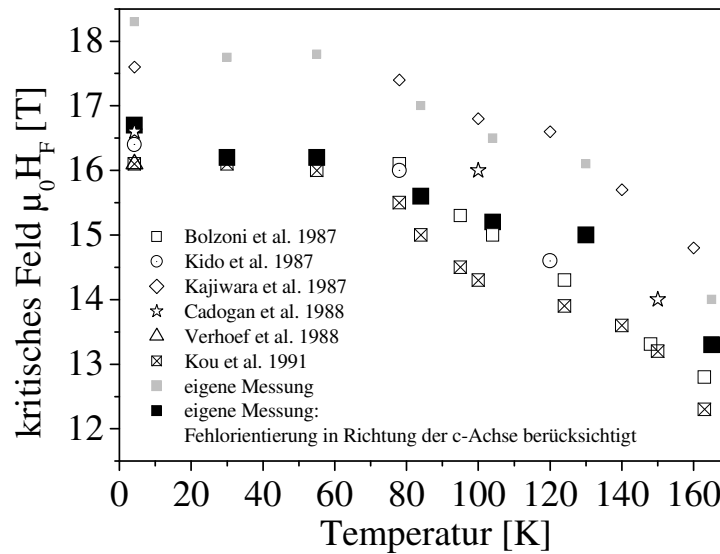


Abbildung 5.3: Temperaturverlauf des gemessenen (graue Quadrate) und modifizierten (nach Asti und Bolzoni 1985, siehe Text) kritischen Feldes H_F für den FOMP in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ($H \parallel a$) und Vergleich mit Literaturwerten.

In Abbildung 5.3 ist die große Streuung der hier gemessenen Übergangsfelder zu erkennen, was auf die hohe Empfindlichkeit des Übergangsfeldes auf die genaue Probenorientierung im Feld zurückzuführen ist. Ein Vergleich der Einflüsse der Feldabweichung von der exakten Richtung entlang der a -Achse außerhalb der Basisebene (Rechnung analog zu Asti und Bolzoni 1985) und jener innerhalb der Ebene (Messungen von Bolzoni et al. 1987 bei 147 K sowie Kido et al. 1987 bei 78 K) zeigt, dass der Einfluss der Abweichung aus der Basisebene größer als der Einfluss der Abweichung innerhalb der Basisebene ist. Eine Fehlorientierung von 7° innerhalb der Ebene führt bei 78 K zu einer Erhöhung des gemessenen Übergangsfeldes um 8% (bei 3° Abweichung aus der Basisebene zu einer Erhöhung um 9%), bei 147 K beträgt sie 4% (bei 3° Abweichung aus der Basisebene zu einer Erhöhung um 6%). Eine Aussage über den kombinierten Einfluss der Fehlorientierung lässt sich nicht treffen, da der Verlauf des Magnetisierungsvektors bei der Felderhöhung von $H = 0$ nach $H = H_F$ nicht geklärt ist. So finden sich (je nach zugrunde liegendem Modell) unterschiedliche Angaben darüber (z.B. bei Cadogan et al. 1988 sowie bei Bolzoni und Pirini 1990).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die in Abschnitt 3 beschriebene Impulsfeldanlage einschließlich der in Kapitel 4 beschriebenen Messsysteme sehr gut für Messungen von FOMPs geeignet ist. Das gemessene Übergangsfeld für den FOMP ist aufgrund der

Fehlorientierung der Probe höher als in der exakten schweren Richtung (a-Achse). Eine rechnerische Korrektur der Fehlorientierung aus der Basisebene führt zur Übereinstimmung der korrigierten Übergangsfelder mit den Literaturwerten. Es wurde gezeigt, dass H_F für $T < 165$ K mit sinkender Temperatur steigt, und dieser Anstieg zwischen 77 und 4,2 K deutlich geringer als bei höheren Temperaturen ist.

5.1.2 Bestimmung des ersten Anisotropiekoeffizienten A_2^0 von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ kristallisiert im interstitiell modifizierten rhomboedrischen $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp ($R\bar{3}m$, Raumgruppe 166) und zeichnet sich durch eine hohe magnetische Anisotropie und Curietemperatur aus. Viele Publikationen befassen sich mit den magnetischen Eigenschaften dieses interstitiell beladenen Materials: z.B. Katter et al. (1990), Sun et al. (1990) und Coey und Hurley (1992). Im Folgenden werden die wichtigsten magnetischen Eigenschaften angeführt: Die Curietemperatur der Ausgangsverbindung $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ beträgt 117°C und die magnetisch leichte Richtung liegt senkrecht zur c-Achse, wobei die Anisotropie innerhalb der tetragonalen Basisebene schwach ist, so dass es sich um ein „leichte-Ebene-Material“ handelt. Bei Beladung mit Stickstoff besetzt dieser den 9e-Platz, der sich wie der 6c-Platz (besetzt von den Samariumionen) in derselben Ebene senkrecht zur c-Achse befindet. Es kann somit eine Aufnahme von drei Stickstoffatomen am 9e-Platz pro $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ -Formeleinheit erwartet werden. Die interstitielle Beladung führt sowohl zu einer Erhöhung der Curietemperatur bis auf 470°C (was vor allem auf die Volumenvergrößerung der Elementarzelle zurückzuführen ist) als auch zur Änderung der Anisotropie hin zum Typ „leichte Richtung“ entlang der c-Achse. Die ersten Anisotropiefeldmessungen an interstitiell beladenem Material führten Katter et al. (1990) durch und konnten mittels der SPD-Methode (Asti und Rinaldi 1972) ein höheres H_A als in $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ bestimmen. Die mit der Beladung verbundene Anisotropieänderung ist mit dem Auftreten des negativen Kristallfeldkoeffizienten A_2^0 verbunden (Abschnitt 5.1). Durch diese Anisotropie und die hohe Sättigungspolarisation (1,47 bis 1,54 T) ist $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ für die Herstellung von Dauermagneten geeignet.

Je nach zugrunde liegenden Messdaten, verschiedener Ermittlung des Austauschfeldes und Berücksichtigung von besetzten Multiplettniveaus sind unterschiedliche Werte der Anisotropiekoeffizienten ermittelt worden. Li und Coey (1992) berechneten A_2^0 von $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ ausgehend vom Anisotropiefeld und vom Austauschfeld $\mu_0 H_{\text{ex}} \approx 430$ T (abgeschätzt aus der Curietemperatur und der Magnetisierung des Eisenuntergitters). Sie berücksichtigten auch die Besetzung der zwei ersten höheren Zustände des L-S-Multipletts ($J = 7/2, 9/2$). Ihr angegebener Wert für $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ liegt bei -20 meV. Kuz'min und Coey (1994)

verwendeten Hochfeldmagnetisierungsdaten, schätzten das Austauschfeld in einer Molekularfeldnäherung ab und, bei Vernachlässigung von Anregungen höherer Zustände, berechneten sie für $A_2^0 \langle r^2 \rangle = -28$ meV. Eine weitere Berechnung der Kristallfeldkoeffizienten A_2^0 und A_4^0 wurde von Wolf et al. (1995) vorgenommen, wobei K_1 , K_2 und J_S aus Anpassungen des Ausdrucks für die magnetische Energie an Magnetisierungskurven bis 8 T zwischen Raumtemperatur und 533 K entnommen wurden. Es wird bei der Berechnung davon ausgegangen, dass das Sm^{3+} -Ion im Grundzustand ($J = 5/2$) vorliegt. Wolf et al. (1995) geben $\mu_0 H_{\text{ex}} \approx 332$ T (bestimmt im Rahmen der Molekularfeldnäherung) und $A_2^0 \langle r^2 \rangle = -35$ meV an. Eine Erweiterung dessen führten Wirth et al. (1996) durch. Sie ermittelten K_1 , K_2 und J_S in einem größeren Temperaturbereich (4,2 bis 533 K) und erhielten $A_2^0 \langle r^2 \rangle = -34$ meV.

Zur verlässlicheren Bestimmung des Wertes des führenden Kristallfeldkoeffizienten A_2^0 am Ort des Sm^{3+} -Ions wurden im Zuge dieser Arbeit Magnetisierungsmessungen im hohen Feld an einer im Magnetfeld ausgerichteten $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ -Pulverprobe bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Ergänzung dazu wurde das Austauschfeld durch inelastische Neutronenstreumessungen (INS) am selben Material bestimmt: $\mu_0 H_{\text{ex}} = 250$ T (für 293 K). Die Ermittlung von A_2^0 wurde in Zusammenarbeit mit der TU Dresden und dem Rutherford Appleton Laboratory (Großbritannien) durchgeführt und die Ergebnisse von Sippel et al. (2002) veröffentlicht. Bei Raumtemperatur ist in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ der Einfluss der Anisotropiekoeffizienten höherer Ordnung als A_2^0 vernachlässigbar klein (Li und Coey 1992). Der führende Kristallfeldkoeffizient kann im Rahmen einer an Samarium angepassten linearen Theorie bei Raumtemperatur und darüber ($\mu_B \mu_0 H_{\text{ex}} / k_B T$ ist klein) durch

$$A_2^0 \langle r^2 \rangle = - \frac{K_1^{\text{Sm}}(T)}{\Theta_2 \left[18,75 B_{5/2}^{(2)}(H_{\text{ex}}, T) + \frac{360 \mu_B \mu_0 H_{\text{ex}}}{7 \Delta_{\text{so}}} B_{5/2}(H_{\text{ex}}, T) \right]} \quad (5.6)$$

(nach Kuz'min 2002, Sippel et al. 2002) angegeben werden, wobei K_1^{Sm} der Samariumanteil der Anisotropiekonstante und Θ_2 der Stevensfaktor (siehe Tabelle 1) ist ($\mu_B = 9,274 \times 10^{-24}$ J/T, Bohrsches Magneton). $B_{5/2}$ ist die Brillouinfunktion und $B_{5/2}^{(2)}$ die verallgemeinerte Brillouinfunktion, in die das Austauschfeld H_{ex} und die Temperatur T für den Gesamtdrehimpuls J (hier gleich $5/2$) in das Argument eingehen. Δ_{so} gibt die Energiedifferenz zwischen den niedrigsten Multipletts an und beträgt für Sm^{3+} 124 meV, was gering im Vergleich zu anderen Seltenerdelementen ist (de Wijn et al. 1976). Deshalb ist es bei Samariumverbindungen notwendig, neben dem der Hundschen Regel entsprechenden Grundzustand mit $J = 5/2$ auch den ersten angeregten Zustand mit $J = 7/2$ zu berücksichtigen.

Dies führt zum zweiten Term im Klammerausdruck des Nenners von Gleichung 5.6. Die Anwendung der linearen Theorie mag unzulässig erscheinen, da das Austauschfeld relativ klein ist, doch $\mu_B \mu_0 H_{ex} / k_B T$ hat in diesem Fall den Wert 0,59, was die Berechnung nach Gleichung 5.6 rechtfertigt. (Eine umfassendere Betrachtung der Berechnung von A_2^0 findet sich bei Kuz'min 2002.)

Bei der Präparation der Probe wurde aus Eisen und Samarium-154 die Legierung $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ im Lichtbogenofen bei 0,7 bar Argonatmosphäre geschmolzen. Für die INS-Messungen war es nötig, das Isotop ^{154}Sm zu verwenden. Um den Samariumverlust durch Verdampfung während des Schmelzens auszugleichen, wurde ein Überschuss von 14 gew% verwendet. Die Probe wurde bei 1000°C eine Woche lang wärmebehandelt. Anschließend wurde die Legierung mit der Hand grob zerkleinert und dann in der Kugelmühle $2\frac{1}{2}$ Stunden lang gemahlen, um feines Pulver (Korngröße: ca. 5 μm) zu erhalten. Die Stickstoffbeladung erfolgte in 2 Stufen: Zuerst bei 250°C 3 Stunden lang und dann bei 500°C 5 Stunden lang unter einem Stickstoffdruck von 0,8 bar. Für das beladene Pulver ergaben sich aus den Röntgenmessungen für die Kristallparameter $a = 0,8740 \text{ nm}$ und $c = 1,2658 \text{ nm}$. Die Röntgendichte beträgt 7,8 g/cm³. Der Stickstoffgehalt des $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Materials liegt laut Analyse der Röntgenintensitäten bei $x = 2,97$. Das Pulver enthält 11% kubisches α -Eisen als Fremdphase. Für die Magnetisierungsmessungen wurde das $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ -Pulver in einem Magnetfeld von 2 T ausgerichtet und mit Epoxydharz fixiert. In Abbildung 5.4 sind die in der Impulsfeldanlage des IFW bei 293 K gemessenen Magnetisierungskurven in magnetisch leichter und schwerer Richtung zu sehen.

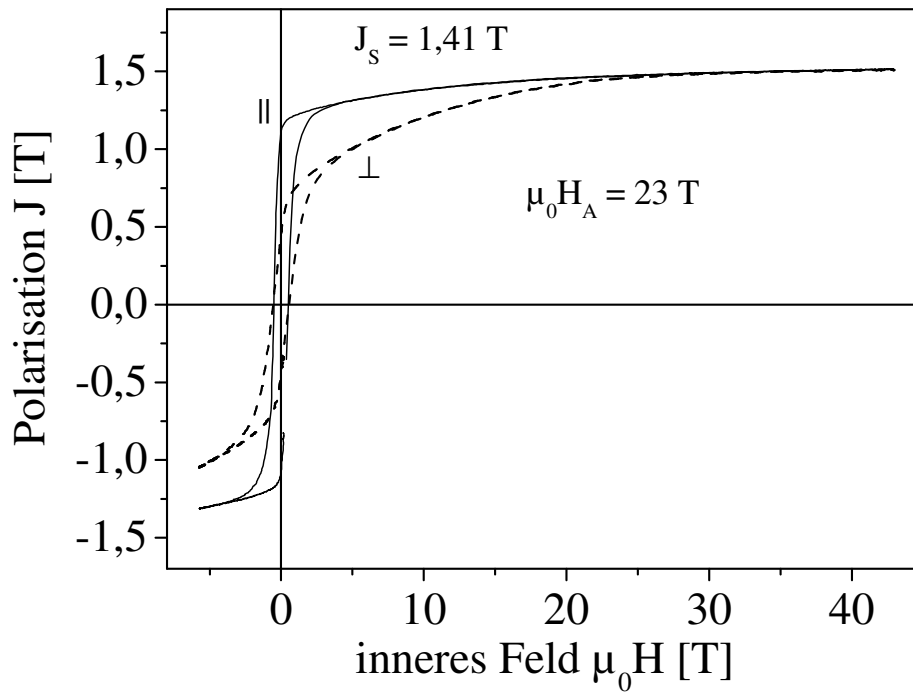


Abbildung 5.4: Polarisation der ausgerichteten $^{154}\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ -Pulverprobe bei 293 K in magnetisch leichter (Feld parallel zur c-Achse, ||) und schwerer (Feld senkrecht zur c-Achse, \perp) Richtung. Die punktierte Linie zeigt die Bestimmung der spontanen Polarisation J_S an. (Der Anteil der Polarisation der α -Eisen-Fremdphase wurde abgezogen.)

Wie zu erwarten, ist in Abbildung 5.4 bei kleinen Feldern die ferromagnetische Hysterese zu erkennen. Die Krümmung in der Magnetisierungskurve bei höheren Feldern parallel und vor allem senkrecht zur magnetisch leichten Richtung entsteht durch fehlorientierte Körner, deren magnetische Vorzugsachsen von der idealen Textur abweichen. Zur Bestimmung der spontanen Polarisation J_S wurde der lineare Hochfeldanteil der Polarisation parallel zur c-Achse nach $H \rightarrow 0$ verlängert (siehe Abbildung 5.4). Das Anisotropiefeld H_A wurde aus der verschwindenden Differenz der Polarisationskurven in den zwei Richtungen bestimmt und daraus der Wert $\mu_0 H_A \approx 23$ T gewonnen. In der Literatur werden Werte von 19 bis über 26 T angegeben (siehe z.B. Katter et al. 1990, Kato et al. 1993, Müller et al. 1994.). K_1 kann aufgrund des bei Raumtemperatur verschwindenden Einflusses von K_2 mit der Beziehung

$$K_1 \approx \frac{J_S H_A}{2} \quad (5.7)$$

abgeschätzt werden (Gleichung 5.2). Laut Gleichung 5.7 ergibt sich für die Anisotropiekonstante $K_1 \approx 12,9$ MJ/m³. Zur Bestimmung von K_1^{Sm} muss der (kleine)

Eisenanteil zur Anisotropie abgezogen werden, der einer Veröffentlichung über $\text{Y}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ von Brennan et al. (1995) entnommen wurde. $K_1^{\text{Sm}} (= K_1 - K_1^{\text{Fe}})$ hat den Raumtemperaturwert von $14 \text{ MJ/m}^3 (= 12,2 \text{ meV/Sm})$. Mit der Verwendung der für $T = 293 \text{ K}$ bestimmten Parameter liegt der (nach Gleichung 5.6 berechnete) Wert für $A_2^0 \langle r^2 \rangle$ bei -28 meV . Dieser liegt zwischen den in der Literatur beobachteten Werten (Li und Coey 1992, Wolf et al. 1995) und stimmt mit jenem von Kuz'min und Coey (1994) überein. Diese Übereinstimmung ist zufällig, wenn in Betracht gezogen wird, dass die dort zugrunde liegenden Hochfelddaten (Kato et al. 1993) ein Anisotropiefeld von mehr als 26 T erkennen lassen. Dieses höhere Anisotropiefeld könnte durch einen höheren Stickstoffgehalt hervorgerufen worden sein.

Erstmals wurde hier der Anisotropiekoeffizient aus der Kombination der Messung des Austauschfeldes mittels inelastischer Neutronenstreuung und der Messung der Anisotropiekonstanten K_1 am gleichen Material in einem zur Sättigung ausreichend hohen Magnetfeld bestimmt. Dabei zeigte sich, dass das Austauschfeld geringer ist als in vorangegangenen Arbeiten abgeschätzt, was in Verbindung mit der im hohen Magnetfeld bestimmten Anisotropiekonstanten zum führenden Anisotropiekoeffizienten von $A_2^0 \langle r^2 \rangle = -28 \text{ meV}$ führt.

5.1.3 Hochfeldmagnetisierung und Mikrostruktur von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$

In SmCo_5 liegt die magnetisch leichte Richtung entlang der c-Achse und in Dauermagneten basierend auf dieser Verbindung lässt sich ein hohes Energieprodukt $(\text{BH})_{\text{max}}$ erreichen (Das 1969). SmCo_5 kristallisiert in einer hexagonalen Kristallstruktur (P6/mmm, Raumgruppe 191) im CaCu_5 -Typ (im Folgenden auch 1:5-Struktur genannt). Das Samariumion befindet sich im Gitter am 1a-Platz (0, 0, 0) und die Kobaltionen auf den 2c- ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$) und 3g- ($\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$) Plätzen. Daraus ergeben sich Schichten aus $\text{Co}_{3\text{g}}$ - und $\text{Co}_{2\text{c}}/\text{Sm}_{1\text{a}}$ -Ebenen senkrecht zur c-Achse (Allen et al. 1977). Das Verhältnis der Kristallparameter c/a liegt bei ca. 0,8. Die Punktsymmetrie des Samariumgitterplatzes ist hexagonal. Die teilweise Substitution des Kobalts durch Kupfer ändert die kristalline Struktur nicht, verändert aber die magnetischen Eigenschaften. Die $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ -Phase ist in Dauermagneten, die auf $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ basieren, für die Ausbildung der Koerzitivfeldstärke verantwortlich, indem $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ als Zellgrenzphase auftritt und die Domänenwände verankert (siehe z.B. Livingston und Martin 1977, Corte-Real et al. 2002, Goll et al. 2004, Yan et al. 2005). Auch für $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ selbst wird von Estévez-Rams et al. (1999) der Verankerungsmechanismus als Koerzitivfeldmechanismus vorgeschlagen.

Foner et al. (1978) sowie Téllez-Blanco et al. (2002) fanden in massiven SmCo_3Cu_2 - und $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Proben einen feldinduzierten Magnetisierungsübergang in hohen Magnetfeldern, bei dem die Magnetisierung in einem engen Feldintervall stark steigt. Die Ursache dafür ist noch nicht bekannt. Dies ist der Grund für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Untersuchung von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$. Nach einer Übersicht bekannter magnetischer Eigenschaften von SmCo_5 und $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ folgt ein Abschnitt über verwandte magnetische Verbindungen vom CaCu_5 -Typ (Abschnitt 5.1.3.1), danach wird die Probenherstellung erläutert (Abschnitt 5.1.3.2). Darauf folgend (ab Abschnitt 5.1.3.3) werden die Ergebnisse der magnetischen und mikrostrukturellen Untersuchungen an den $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ -Proben präsentiert. Wie erwähnt, hat SmCo_5 gute intrinsische magnetische Eigenschaften, dazu zählt eine Curietemperatur von ca. 700°C . Bei Raumtemperatur liegt die Anisotropiefeldstärke im Bereich von 40 bis 50 T (Lectard et al. 1994 und darin zitierte Literatur), sie steigt bei 4,2 K auf 55 T an (Streever 1979). Das kristallelektrische Feld am Ort des Samariumions wird aufgrund des kurzen Abstands von den Kobaltionen dominiert (Maeda 1978). In SmCo_5 ist sowohl Samarium als auch Kobalt magnetisch. Das Koerzitivfeld von gesinterten SmCo_5 -Magneten wird durch den Keimbildungsmechanismus (vergleiche Abschnitt 5.1) dominiert (Livingston 1987). Es liegt nach geeigneter Präparation bei ca. 2,3 bis 2,5 T (siehe z.B. Das 1969, Adler und Hamann 1985). Die Domänenwandenergie ($= 4(\text{AK})^{1/2}$) von SmCo_5 ist höher als in anderen Seltenerd- Co_5 -Verbindungen und ist laut Livingston und McConnell (1972) von der Stöchiometrie und vom Ordnungszustand des Kristalls und damit von der Probenherstellung abhängig. Diese Autoren betonen, dass die Domänenwände in SmCo_5 so dünn sind, dass ein kontinuierliches Modell zur Beschreibung der Domänenwände ungeeignet sein könnte. Das durch Verankerung der dünnen Domänenwände an flächenförmigen Kristallbaufehlern (vgl. intrinsische Verankerung, Abschnitt 5.1) von Hilzinger und Kronmüller (1975) abgeschätzte Koerzitivfeld liegt jedoch bei nur 50 bis 100 mT, was weit unterhalb der hier gemessenen Koerzitivfeldstärken liegt.

Die teilweise Substitution von Kobalt durch Kupfer in SmCo_5 belässt die leichte Richtung der Magnetisierung in Richtung der hexagonalen c-Achse, wie Nesbitt (1969) durch Röntgenmessungen an im Magnetfeld ausgerichtetem Pulver zeigt. Durch die Substitution verringern sich die magnetische Anisotropie, die Sättigungsmagnetisierung und die Curietemperatur (Barbara und Uehara 1976, Lectard et al. 1994). Unter Berücksichtigung der magnetischen Parameter von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ (Lectard et al. 1994) kann man auf dünne Domänenwände schließen (vergleiche Gleichung 5.4). Der Koerzitivfeldmechanismus in $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ ist durch Verankerung dominiert. Die Ursache dafür ist noch nicht geklärt. So

schreiben Perkins et al. (1976), dass kleine kohärente $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Ausscheidungen die Verankerungszentren in der 1:5-Phase sind. Zusätzlich seien Kristallgitterspannungen eine wesentliche Eigenschaft der $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ -Verbindungen, die durch Anisotropieschwankungen als Verankerungszentren dienen können. Ähnlich schlagen Mitchell und McCurrie (1986) einen starken Verankerungsmechanismus in den Korngrenzen, vermutlich an Ausscheidungen vom $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ -Typ, als Erklärung vor. Eine von diesen Autoren wärmebehandelte Probe weist eine zweiphasige Mikrostruktur auf, die aus einer SmCo_5 - und einer SmCu_5 -reichen Phase besteht. Das Koerzitivfeld werde durch die Domänenwandverankerung innerhalb der Zweiphasen-Mikrostruktur bestimmt. Estévez-Rams et al. (1999) geben, basierend auf transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen, als Ursache für die Verankerung lokale, strukturelle Unordnung an, in der die Anisotropieenergie verringert ist. Eine Verankerung an der erhöhten Anisotropie in der Nähe einer dünnen kohärenten Korngrenzschicht aus Kobalt schlägt Yamashita (2004) aufgrund von Vergleichen der Kristallparameter vor. Die Verankerungszentren sind vor allem deshalb nicht eindeutig identifiziert, da die vermuteten kohärenten Ausscheidungen sehr klein sein könnten. Das Auftreten des Koerzitivfelds ist nach Oesterreicher et al. (1979) mit lokalen Fluktuationen in der Austauschkopplung verbunden, die zur Abhängigkeit von jH_c von der Dichte der schwachen Kopplungen führt. Téllez-Blanco et al. (1998) finden für $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ ein Maximum in jH_c im Vergleich mit anderen Substitutionsgraden.

Auch die andere binäre Randphase SmCu_5 kristallisiert im hexagonalen CaCu_5 -Strukturtyp. Svoboda et al. (1991) fanden eine antiferromagnetische Ordnung unterhalb von 9 K. Das magnetische Verhalten wird dabei durch die lokalisierten 4f-Elektronen des Samariums bestimmt, die durch indirekten Austausch über die Leitungselektronen wechselwirken.

Ausgehend aus diesen Angaben kann festgestellt werden, dass die Kobaltsubstitution zu einer Änderung im Koerzitivfeldmechanismus führt und ein feldinduzierter Übergang in bestimmten Proben gefunden wurde. Die Ursachen für beide Eigenschaften konnten noch nicht endgültig aufgeklärt werden. In dieser Arbeit steht die Untersuchung des feldinduzierten Hochfeldübergangs im Vordergrund.

5.1.3.1 Verwandte Verbindungen mit CaCu_5 -Strukturtyp

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse des Magnetisierungsverhaltens einer Auswahl von Verbindungen vom CaCu_5 -Typ vorgestellt, die als Vergleich zu den $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ -Proben dienen. Manche dieser Verbindungen weisen einen feldinduzierten Magnetisierungsübergang auf.

In den pseudobinären Seltenerd-(Co,M)₅ Verbindungen kann jedes Kobaltion entweder Kobalt- oder M-Ionen als nächsten Nachbarn haben. Um den Einfluss der Substitution auf die Magnetisierung des Kobaltuntergitters zu untersuchen, werden Verbindungen mit unmagnetischen Ionen am 1a-Platz betrachtet: Chuang et al. (1982) schließen aus ihren Untersuchungen an YCo_{5-x}M_x (M = Ni, Cu, Al), dass die M-Ionen mit großem Atomradius und großem magnetischen Moment eher den 3g-Platz besetzen, während Ionen mit kleinem Atomradius und schwachem magnetischen Moment eher den 2c-Platz besetzen ($r_{\text{Ni}} < r_{\text{Co}} < r_{\text{Cu}} < r_{\text{Al}}$). Untersuchungen von Téllez-Blanco et al. (2000) an Y(Co,Cu)₅ zeigen eine Verringerung der Curietemperatur bei gleichzeitiger Erhöhung des Volumens der Elementarzelle mit steigendem Kupfergehalt. Es lässt sich aber keine bevorzugte Besetzung eines bestimmten Gitterplatzes durch Kupfer erkennen, was am geringen Unterschied (3 pm) zwischen Kobalt- und Kupferatomradius liegen dürfte.

Wenn das Seltenerdelement R in RCo₅ vierfach positiv geladen (z.B. für R = Th, Ce) und damit unmagnetisch ist, kommt es am (paramagnetischen) 3g-Platz zu feldinduziertem Magnetismus des Kobalts (Givord et al. 1983), wobei itineranter Metamagnetismus (Wohlfarth und Rhodes 1962) als zu Grunde liegender Mechanismus angenommen wird. So wurde in CeCo_{4,5}Ni_{0,5} ein metamagnetischer Übergang gefunden (Bartashevich et al. 1996): Darin weist das Ce⁴⁺ kein lokales Moment auf und auch die Magnetisierung von Nickel ist im Vergleich zu den Kobaltmomenten vernachlässigbar klein. Laut Bartashevich et al. (1996) tritt der metamagnetische Übergang ohne Hysterese auf und hat unterschiedlich große kritische Felder in verschiedener Richtung des angelegten Feldes bezüglich der Kristallachsen. Mit steigender Temperatur steigt auch das Übergangsfeld. Diesem Übergang soll der Mechanismus wie für den itineranten Metamagnetismus vom Para- zum Ferromagnetismus in YCo₂ (siehe Goto et al. 1990) zu Grunde liegen. Wird in dieser Verbindung anstelle von Yttrium ein magnetisches Seltenerdelement verwendet, kann die Wechselwirkung mit dem Seltenerdelement ein erhöhtes induziertes magnetisches Kobaltmoment erzeugen (Barbara et al. 1973). Gegen einen feldinduzierten Übergang in Sm(Co,Cu)₅ aufgrund des itineranten Metamagnetismus spricht das Vorhandensein des magnetischen Sm³⁺-Ions.

Die Voraussetzungen von RCo₅-Verbindungen mit schweren Seltenerdelementen in Bezug auf die Anwendung als Dauermagnete sind ungünstig, da die magnetischen Momente des schweren Seltenerdions und des Kobaltuntergitters antiparallel koppeln. In einem Übersichtsartikel zur Kobaltmagnetisierung in RCo₅-Verbindungen von Givord et al. (1983) wird auf metamagnetische Übergänge sowie Spinumorientierungen aufgrund veränderter

Anisotropiebedingungen eingegangen. Bei $\text{PrCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ mit $x \geq 1,5$ wurde eine Änderung der leichten Richtung von der Basisebene zur c-Achse bei einer bestimmten Übergangstemperatur festgestellt, die mit zunehmendem Kupferanteil ansteigt (Maeda 1978). In ferrimagnetischem DyCo_5 wurde eine Spinumorientierung gefunden, bei der die magnetische Struktur durch ein angelegtes Feld beeinflusst werden kann (Ohkoshi et al. 1977, Tsushima und Ohkoshi 1983). In NdCo_5 wurde bei 4,2 K ein FOMP vom Typ I (vergleiche Asti und Bolzoni 1980) entlang der c-Achse nachgewiesen (Zhang et al. 1994): Der FOMP wird durch einen Übergang von einer gekanteten Struktur zwischen Neodym- und Kobaltuntergitter zu einer kollinearen Struktur erklärt. Oberhalb von 290 K dominiert der von Kobalt bestimmte Anteil der Anisotropie und somit ist die c-Achse die gemeinsame magnetisch leichte Richtung. Da in SmCo_5 für das leichte Seltenerdelement Samarium die magnetische Kopplung mit dem Kobaltuntergitter ferromagnetisch ist, kommt diese Art von feldinduziertem Übergang im CaCu_5 -Typ nicht in Frage.

An den angeführten Beispielen ist erkennbar, dass für einen feldinduzierten Magnetisierungsübergang in den angeführten Materialien zwei Mechanismen vorliegen können: Die Magnetisierung ändert sich zum einen durch die Erhöhung des Magnetisierungszustands einzelner Ionen, andererseits durch die Änderung der Ausrichtung vorhandener magnetischer Momente zueinander. Eine Unterscheidungsmöglichkeit zwischen beiden Fällen bietet die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes. So bleibt im ersten Fall die Höhe des Übergangsfeldes mit steigender Temperatur konstant (wobei die Höhe des Übergangs abnimmt) während das Übergangsfeld im zweiten Fall mit sinkender Temperatur aufgrund der zunehmenden antiferromagnetischen Kopplung ansteigt.

5.1.3.2 $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$: Probenpräparation und –charakterisierung

In diesem Abschnitt wird die Präparation der $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Proben ($x = 1; 2; 2,5; 3; 4$) sowie die Charakterisierung der strukturellen Eigenschaften beschrieben. Zu Beginn werden einige Ergebnisse aus vorangegangenen Untersuchungen angeführt, um die verschiedenen Einflüsse der Herstellungsparameter deutlich zu machen:

Die teilweise Substitution von Kobalt durch Kupfer erhöht lt. Perry (1977) die Stabilität der hexagonalen Struktur vom CaCu_5 -Typ. Auch Meyer-Liautaud et al. (1987) finden, dass SmCo_5 und SmCu_5 einen Mischkristall im gesamten Konzentrationsbereich bilden. Die erhöhte Löslichkeit von Samarium mit steigendem Kupfergehalt führt lt. Estévez-Rams et al. (1999b) zum ausschließlichen Auftreten der CaCu_5 -Struktur. Im Gegensatz dazu berichtet Hofer (1970), dass die Verbindung aufgrund einer spinodalen Entmischung aus zwei Phasen besteht. Die Gegensätzlichkeit dieser Aussagen lässt sich durch die Abhängigkeit der

entstehenden Phasen und der Mikrostruktur von der Probenherstellung und deren genauer Zusammensetzung erklären. Sowohl der Samarium- als auch der Kupfergehalt sowie eine Wärmebehandlung haben einen großen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ (vor allem auf das Koerzitivfeld) – das wurde zum Beispiel an Bandproben durch Yan et al. (2000) untersucht, die berichten, dass die Kobaltsubstitution auch die Mikrostruktur und –chemie in den vorhandenen Phasen der Magnete beeinflusst. Aus Untersuchungen von Katayama und Shibata (1973) folgt, dass $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ nach dem Lichtbogenschmelzen aus zwei Phasen besteht, die sich durch den Kupferanteil unterscheiden. Die separaten Phasen werden nach der Wärmebehandlung (1100°C, 1 Stunde) sehr fein in der Matrix verteilt und sind durch optische Mikroskopie nicht mehr feststellbar. Dieselben Autoren stellen fest, dass langsame Abkühlung (1 K/min) zu höheren Koerzitivfeldstärken führt als rasches Abschrecken, was sie durch spinodale Entmischung der Phasen erklären. Lt. Estévez-Rams et al. (1999) führt ein Samariumüberschuss zu einer starken Faltung in der CaCu_5 -Typ-Struktur und zu lokaler Samariumunordnung. Ein wesentlicher Teil der Probenpräparation ist die Abkühlgeschwindigkeit nach dem Schmelzen: Die dabei auftretende Streifenbildung, die Ausdruck einer gerichteten Mikrostruktur ist, kann mit der leichten Richtung der Magnetisierung der gesamten Probe verknüpft sein (siehe z.B. Nesbitt 1969). Eine Wärmebehandlung bei 1100°C über einige Tage bringt eine drastische Verringerung der Koerzitivfeldstärke (Nesbitt et al. 1968). Dagegen steigt die Koerzitivfeldstärke durch eine Wärmebehandlung bei nur 400°C (Nesbitt 1969). Die Entmischung von Seltenerd- $\text{Co}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Verbindungen zeigt sich im Abweichen der Kristallparameter von der linearen Abhängigkeit vom Kupfergehalt zwischen $x = 0$ und $x = 5$ (Meyer-Liautaud et al. 1987). Daneben führt auch eine bevorzugte Besetzung des Substitutionsatoms auf einen bestimmten Gitterplatz innerhalb der CaCu_5 -Struktur zum Abweichen vom linearen Verlauf (Chuang et al. 1987). Da es schwer ist, die exakt stöchiometrische $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Legierung herzustellen, wird für gewöhnlich ein höherer Samariumanteil in die Proben eingewogen, um den Verlust durch Verdampfung und Oxidation während des Schmelzens und der Wärmebehandlung auszugleichen (Estévez-Rams et al. 1999b). Aus den Einflüssen der Herstellungsparameter ergibt sich die Notwendigkeit, neben den magnetischen Eigenschaften auch die Kristall- sowie die Mikrostruktur der hergestellten Probe zu bestimmen.

Die hier untersuchten $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Proben wurden ausgehend von den Reinelementen (mindestens 99,9 gew% Reinheit) in stöchiometrischer Zusammensetzung und zusätzlichem Samariumüberschuss (7 gew%) in einem Induktionsschmelzverfahren hergestellt (siehe auch Téllez-Blanco et al. 1998, Estévez-Rams et al. 1999b). Zusätzlich wurden für $x = 2,5$ Proben

mit verschiedenem Samariumüberschuss zwischen 0 und 8 gew% präpariert (näheres dazu siehe Abschnitt 5.1.3.5.1). Nach dem Schmelzen von jeweils ca. 4 g Probenmaterial wurde das Material in Tantalfolie gewickelt und in einem Quarzröhrchen (wiederum unter Zugabe von Samarium) in Argonatmosphäre (150 mbar) 3 Wochen lang bei 1000°C wärmebehandelt. Diese Wärmebehandlung soll zu einer Homogenisierung der Proben führen. Die Diffusionslänge des Samariums liegt dabei zwischen 800 und 900 μm (berechnet analog zu SmCo_5 nach de Campos und Rios 2004). Nach der Wärmebehandlung wurden die Proben auf Raumtemperatur abgeschreckt. Die angewandte Präparationsmethode zielt nicht auf ein möglichst hohes Koerzitivfeld, sondern auf die Homogenisierung ab.

Die strukturelle Charakterisierung der Proben erfolgte in Pulverform durch Röntgenbeugungsmessungen und an massiven Proben mit dem Rasterelektronenmikroskop zur Bestimmung der Mikrostruktur. Um einen besseren Überblick über die Mikrochemie der Proben zu erhalten, wurden auch energiedispersive Röntgenspektrometriemessungen (EDX) durchgeführt. Die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchungen findet man in den folgenden Abschnitten (5.1.3.3 bis 5.1.3.7). Dem von Estévez-Rams et al. (1999b) gegebenen Hinweis auf eine mögliche Zwillingsbildung wurde auch hier nachgegangen, konnte jedoch nicht bestätigt werden. Aus den Röntgenbeugungsmessungen an den hier hergestellten Proben ist zu erkennen, dass die Hauptphase bei allen Proben im CaCu_5 -Typ auftritt. Kleinere Anteile von eventuell auftretenden Fremdphasen (vor allem vom 2:17-Typ) werden in den folgenden Abschnitten angeführt. Durch die ähnlichen Streulängen von Kobalt und Kupfer für die Röntgenbeugung kann ihre Position im Kristallgitter durch Röntgenbeugungsmessungen nicht ermittelt werden. Unter Zuhilfenahme der Rietveldanalyse (Rodriguez-Carvajal 1993) wurden die Kristallkonstanten a und c der hexagonalen Struktur bestimmt. Für die Anpassung wurde eine statistische Verteilung der Kobalt- und Kupferatome auf den 3g- bzw. 2c-Plätzen angenommen. Der Verlauf von a und c in Abhängigkeit von der Kupfer- und Samariumkonzentration ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Eine geringe Abweichung von maximal 0,5% des Kristallparameters a vom linearen Verlauf ist bei den Proben mit $x = 2,5$ (bei 7 gew% Samariumüberschuss), $x = 3$ und $x = 4$ zu erkennen. Wie die Untersuchung der Probe mit $x = 2,5$ zeigt, trägt neben dem Kupfer- auch der Samariumgehalt zum Abweichen des Parameters c vom linearen Verlauf bei. Eine Entmischung der Phasen lässt sich nur für die Proben mit $x = 2,5$ und $x = 3$ aus der gemessenen Mikrostruktur (siehe Abschnitte 5.1.3.5 und 5.1.3.6) bestätigen. Die anderen Proben zeigen eine homogene Mikrostruktur. In Abbildung 5.6 ist das Volumen der Elementarzelle nach der Wärmebehandlung angegeben. Die Volumina der Einheitszellen der Proben bis $x = 2$ liegen im linearen Verlauf des

Volumens zwischen den Randphasen. Die Einheitszellenvolumina für $x \geq 2,5$ sind gegenüber den Literaturwerten verkleinert. Sowohl der Kupfer- als auch der Samariumgehalt wirken sich auf die Größe des Kristallgitters aus.

Bei der hier angewandten Probenpräparation konnte in allen Verbindungen als Hauptphase eine hexagonale Phase vom CaCu_5 -Typ durch Röntgenbeugungsmessungen nachgewiesen werden. Ein bei manchen Proben auftretender Fremdphasenanteil ist geringer als 3 gew%. Im Folgenden werden die Messresultate der einzelnen $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Verbindungen, geordnet nach steigendem Cu-Gehalt, vorgestellt.

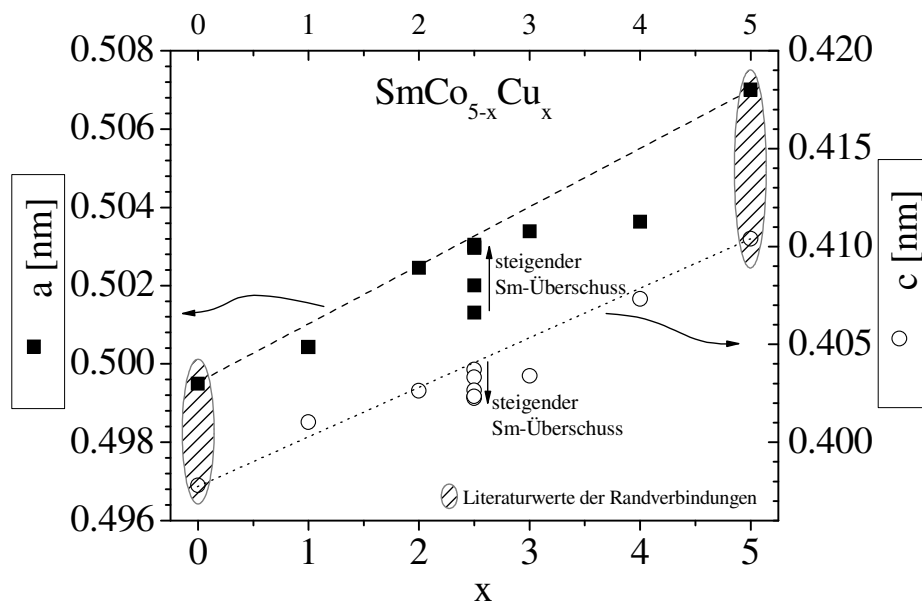


Abbildung 5.5: Kristallparameter a und c der wärmebehandelten $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Proben (mit 7 gew% Samariumüberschuss beim Induktionsschmelzen; mit 0-8 gew% für $x = 2,5$). Die Literaturwerte für $x = 0$ (Inoue et al. 1983) und $x = 5$ (Derkaoui und Allibert 1989) sind schraffiert hinterlegt. Die gestrichelte und gepunktete Linie stellen den linearen Verlauf der Gitterkonstanten von $x = 0$ zu $x = 5$ dar.

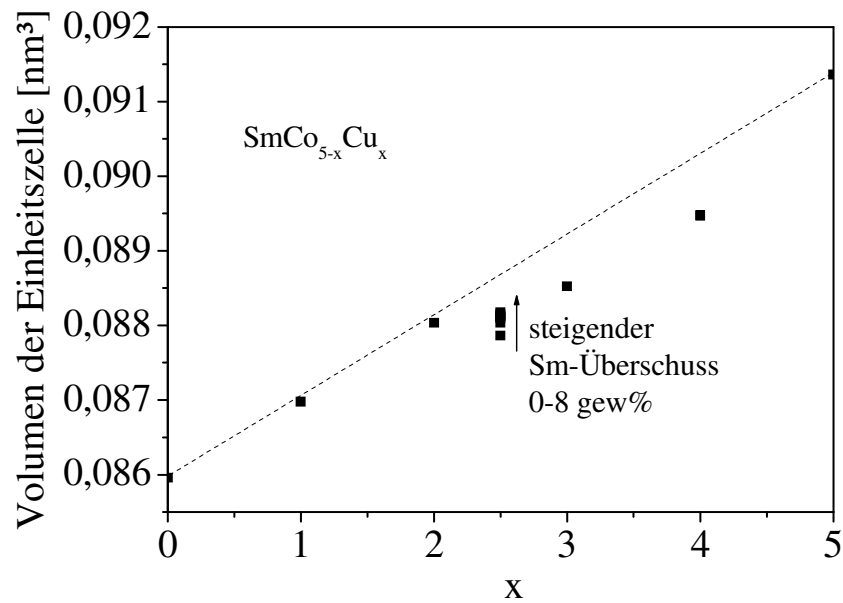


Abbildung 5.6: Volumen der Elementarzelle nach der Wärmbehandlung von $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ in Abhängigkeit vom Kupfergehalt. Die Messpunkte bei $x = 2,5$ stellen das Volumen bei verschiedenem Samariumüberschuss von 0 bis 8 gew% dar. Zum Vergleich gibt die gestrichelte Linie den linearen Verlauf ausgehend von den Randphasen an.

5.1.3.3 Mikrostruktur und Magnetisierung von SmCo_4Cu

Im Röntgenbeugungsdiagramm (siehe Abbildung 5.7) von SmCo_4Cu -Pulver sieht man zusätzlich zu den Intensitäten des hexagonalen CaCu_5 -Typs weitere Intensitäten einer Fremdphase vom rhomboedrischen $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ ($R\bar{3}m$, Raumgruppe 166), die einen Anteil von ca. 3 gew% ausmacht. Ein Ansteigen des Anteils dieser Fremdphase durch die Wärmebehandlung wurde bereits von Nishida und Uehara (1974) gefunden. Die Bildung dieser Fremdphase lässt sich durch die kristallographische Verwandtschaft zum CaCu_5 -Strukturtyp erklären.

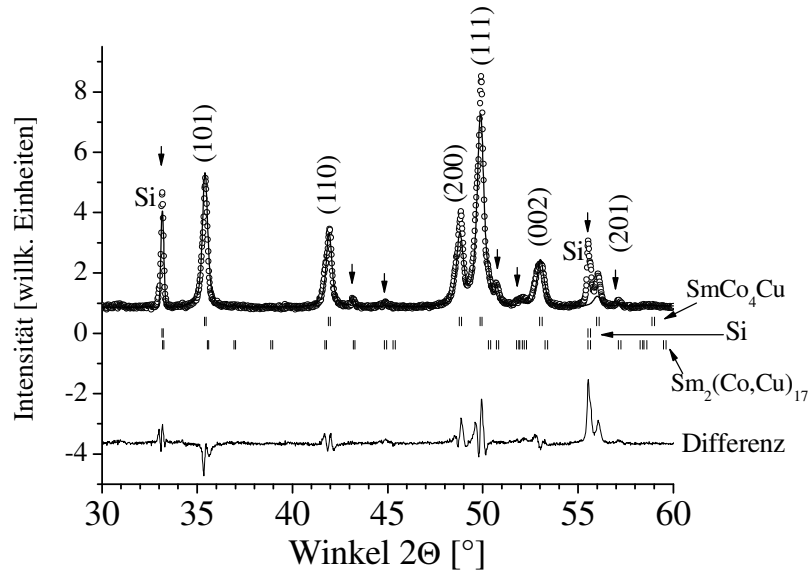


Abbildung 5.7: Röntgenbeugungsdiagramm von SmCo_4Cu -Pulver nach der Wärmbehandlung. Die Zahlen in Klammern geben die Reflexe des CaCu_5 -Typs an. Bei der Messung wurde Silizium als interner Standard (kubisch, $a = 0,54318 \text{ nm}$) verwendet. Die Differenz gibt den Unterschied zwischen gemessener Intensität und der Anpassung an. Die Pfeile zeigen die Intensitäten der $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu})_{17}$ -Fremdphase an. (Co-K_α ; $\lambda = 0,178897 \text{ nm}$)

Auf Aufnahmen, die mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) erstellt wurden (Abbildung 5.8), ist die Fremdphase in Form dunkler Körner mit Durchmessern zwischen 40 und $100 \mu\text{m}$ erkennbar. Darüber hinaus wurden hell erscheinende Körner (ca. $2 - 20 \mu\text{m}$) gefunden, die einen hohen Samariumgehalt aufweisen. Die Matrix der Phase hat die Zusammensetzung SmCo_4Cu , wie eine großflächige ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) energiedispersive Röntgenspektroskopie ergab. Der Anteil der Fremdphase vom $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ ist in einem Bandbereich lokalisiert, der parallel zum Rand in einem Abstand von 300 bis $600 \mu\text{m}$ verläuft, wohingegen die samariumreichen, kleinen Einschlüsse über die ganze Probe verteilt sind und vermehrt in den Randbereichen auftreten.

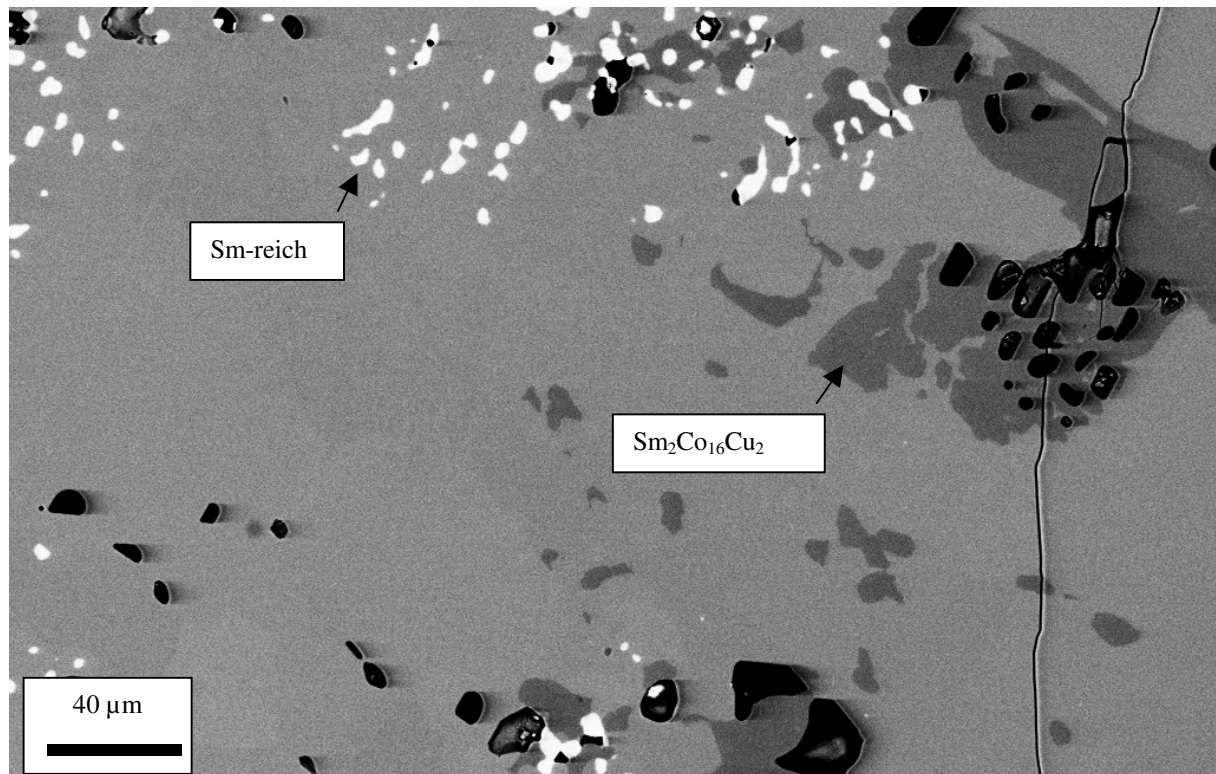


Abbildung 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der wärmebehandelten SmCo_4Cu -Probe mit samariumreichen Ausscheidungen und einer Fremdphase vom $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ.

Die hier gefundene weitgehend homogene Mikrostruktur (Abbildung 5.8) unterscheidet sich von jener, die für die gleiche Zusammensetzung bei ähnlicher Präparation von Estévez-Rams et al. (1999b) gefunden wurde, durch die Abwesenheit von nadelförmigen Ausscheidungen. Dies kann am unterschiedlichen Samariumgehalt nach dem Induktionsschmelzen liegen, der die Mikrostruktur mitbestimmt (näheres dazu in Abschnitt 5.1.3.5.1).

Abbildung 5.9 zeigt die Polarisierung von massivem SmCo_4Cu bei 300 K im statischen Feld bis 16 T (gemessen mit einem Extraktionsmagnetometer). Das im Vergleich zu anderen Dauermagneten geringe Koerzitivfeld dieses Materials wird von Estévez-Rams et al. (1999b) durch die großen Kristallkörner begründet, die größer als Eindomänenteilchen sind und bei Abwesenheit von Verankerung zur leichten Ausbreitung von inversen Domänen nach deren Keimbildung führt (vergleiche Abschnitt 5.1). An der Magnetisierungskurve ist der lineare und reversible Verlauf der Polarisierung im Magnetfeld oberhalb von ca. 1 bis zu 16 T erkennbar. Ein ähnliches Feldverhalten der Polarisierung ist auch bei 115 K bis 30 T erkennbar (hier nicht gezeigt).

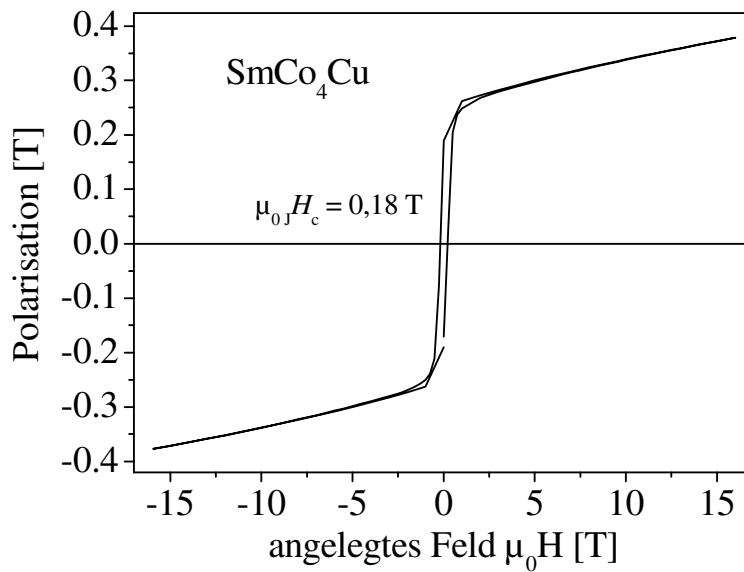


Abbildung 5.9: Hystereseschleife von wärmebehandeltem SmCo_4Cu gemessen im statischen Feld bei 300 K.

Aus der Untersuchung der Mikrostruktur und der Magnetisierung ergibt sich, dass der Anteil der Fremdphasen (samariumreiche Einschlüsse, $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu})_{17}$) für diese Zusammensetzung gering ist, die Matrix vom CaCu_5 -Typ eine homogene SmCo_4Cu -Zusammensetzung aufweist und im untersuchten Feldbereich kein feldinduzierter Übergang in der Magnetisierung auftritt.

5.1.3.4 Mikrostruktur und Magnetisierung von SmCo_3Cu_2

Im Röntgenbeugungsdiagramm der wärmebehandelten SmCo_3Cu_2 -Pulverprobe sind keine Reflexe einer weiteren Fremdphase erkennbar. Das Material liegt in der hexagonalen Struktur im CaCu_5 -Typ vor. Die Auftriebsdichtebestimmung ergab $8,56 \text{ g/cm}^3$. Nach zwei Minuten Messung steigt der Wert auf $8,57 \text{ g/cm}^3$ an, was durch eine offene Porosität der Proben hervorgerufen wird. Die Mikrostruktur ist in Abbildung 5.10 zu sehen. Aus energiedispersiver Röntgenspektrometrie wurde eine Änderung der elementspezifischen Zusammensetzung von SmCo_3Cu_2 im inneren hin zu SmCo_2Cu_3 im Randbereich festgestellt (bis ca. $400 \mu\text{m}$ Entfernung vom Rand). Wie bei der SmCo_4Cu -Probe erkennt man auch hier samariumreiche Einschlüsse, die gleichmäßig in der Probe verteilt sind (ca. $2 - 4 \mu\text{m}$ groß) und im Randbereich in höherer Dichte und Größe (ca. $10 - 20 \mu\text{m}$) auftreten. Am Rand lassen sich Löcher bzw. Poren mit Durchmessern von $50 - 200 \mu\text{m}$ erkennen, die den Einfluss eines porösen Anteils auf die Dichtemessungen bestätigen.

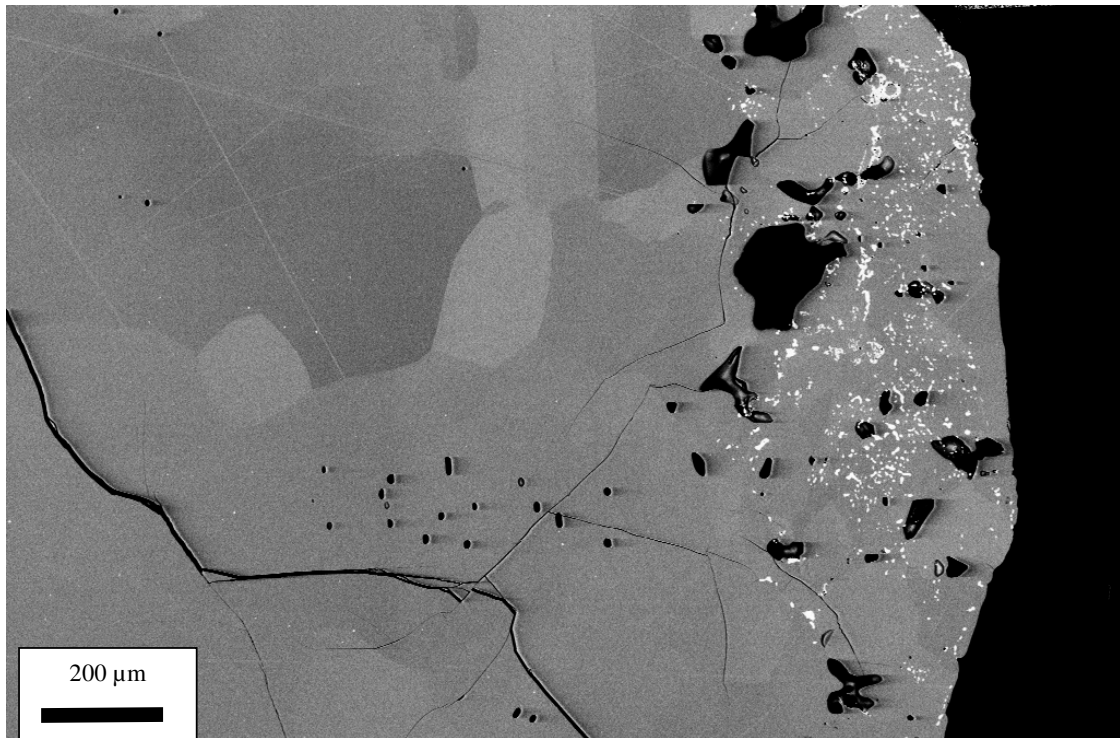


Abbildung 5.10: Großflächige REM-Aufnahme der SmCo₃Cu₂-Probe: Am Rand (rechts) sind deutlich als helle Bereiche samariumreiche Phasenanteile und Löcher (dunkel) zu sehen.

Für diese Zusammensetzung fanden Estévez-Rams et al. (1999b) eine feinere Mikrostruktur (20 µm) mit helleren und dunkleren Bereichen, die unterschiedlichen Sm/Co/Cu-Konzentrationen entsprechen. Die hier untersuchte Probe ist somit homogener. Für ihre Probe fanden Téllez-Blanco et al. (2002) einen feldinduzierten Übergang der Magnetisierung in hohen Magnetfeldern. Solch ein Übergang konnte bei dieser Zusammensetzung in der hier beschriebenen Probe nicht gefunden werden (Abbildung 5.11). Die Magnetisierung zeigt wiederum einen linearen, reversiblen Verlauf für $H > jH_c$. Nesbitt (1969) führt an, dass die Legierungen im Bereich von SmCo₃Cu₂ und SmCo₂Cu₃ das höchste intrinsische Koerzitivfeld aufweisen. Nesbitt et al. (1968) berichten, dass SmCo₃Cu₂ bei entsprechender Wärmebehandlung ein Koerzitivfeld von 2,87 T besitzt. Bei der hier hergestellten Probe liegt das Koerzitivfeld deutlich darunter, da die Probenpräparation nicht auf ein hohes Koerzitivfeld hin optimiert wurde. Es liegt aber höher als bei der SmCo₄Cu-Probe.

Die Untersuchungen an der SmCo₃Cu₂-Probe haben gezeigt, dass für diese Zusammensetzung kleine samariumreiche Einschlüsse als Fremdphase auftreten. Am Rand tritt die SmCo₂Cu₃-Phase auf, im Innenbereich ist die Probe homogen und weist keinen feldinduzierten Übergang in der Magnetisierung auf.

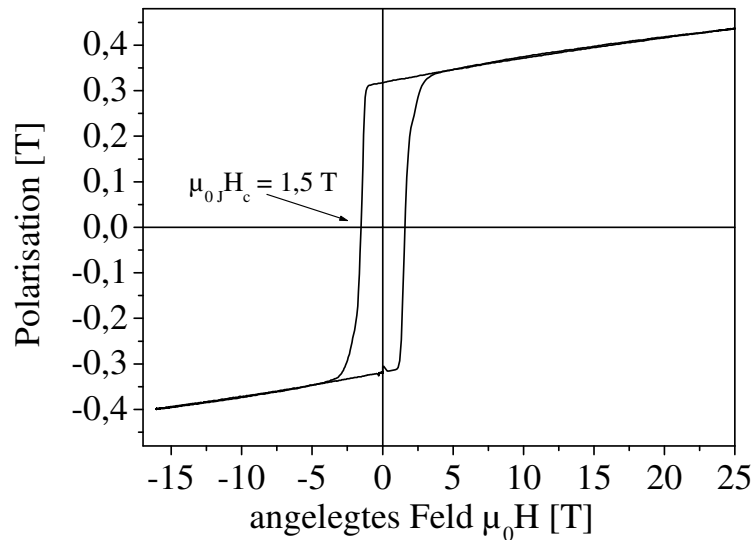


Abbildung 5.11: Hystereseschleife von SmCo_3Cu_2 bei 270 K, gemessen in der Impulsfeldanlage des IFW Dresden.

5.1.3.5 Mikrostruktur und Hochfeldübergang von $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$

Estévez-Rams et al. (1999b) berichten, dass der kombinierte Effekt der lokalen Strukturdefekte und die Domänenwandbreite und –energie in den $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Verbindungen zum effektivsten Verankerungsmechanismus bei $x = 2,5$ führt. Darüber hinaus wurde ein Hochfeldübergang bei dieser Verbindung von Téllez-Blanco et al. (2002) und Foner et al. (1978) gefunden. Dafür werden die Ausrichtung zweier magnetischer Untergitter bzw. die Überwindung der Verankerung der Domänenwände für den feldinduzierten Übergang verantwortlich gemacht.

Aus den Röntgenbeugungsmessungen an Pulverproben der hier hergestellten Probe mit der nominalen Zusammensetzung $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ lassen sich die Reflexe der hexagonalen Struktur vom CaCu_5 -Typ ohne Fremdphasenanteil erkennen. Das Volumen der Elementarzelle beträgt $0,088148 \text{ nm}^3$, was unterhalb des linearen Anstiegs des Volumens von SmCo_5 nach SmCu_5 liegt (siehe Abbildung 5.6). Großflächige ($2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) REM-Aufnahmen am polierten Querschnitt der massiven Probe zeigen eine geschichtete Struktur: In Abbildung 5.12. sind Bereiche mit unterschiedlicher Helligkeit sichtbar, die vom Rand (links oben) her länglich strukturiert sind. Der Homogenitätsbereich im Phasendiagramm (siehe z.B. Derkaoui und Allibert 1989) zeigt die Möglichkeit der Ausbildung einer 1:5-Struktur mit einer von der Stöchiometrie abweichenden Zusammensetzung. Eine Streifenbildung wie in Abbildung 5.12 ist auch von Nesbitt (1969) für $\text{SmCo}_{3,45}\text{Fe}_{0,25}\text{Cu}_{1,35}$ und von Estévez-Rams et al. (1999b) für $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ gefunden worden. Nesbitt (1969) schlägt als Ursache den Temperaturgradienten

nach dem Schmelzen vor. Dies kann auch hier der Fall sein. Die Kante (Abbildung 5.12, links oben) entspricht dem Bereich der Legierung, der auf dem gekühlten Kupferboden des Induktionsofens aufliegt. Die größten Temperaturunterschiede während des Abkühlens lagen nach dem Induktionsschmelzen zwischen der Kante links oben und der Oberfläche rechts unten vor. Trotz der langen Wärmebehandlung (3 Wochen bei 1000°C) sind diese Streifen noch immer in der Probe sichtbar. Ein Auftreten erst durch diese Wärmebehandlung ist unwahrscheinlich, da die Probe nach der Wärmebehandlung in Wasser abgeschreckt wurde und daher die Kühlung von mehreren Seiten stattgefunden hat.

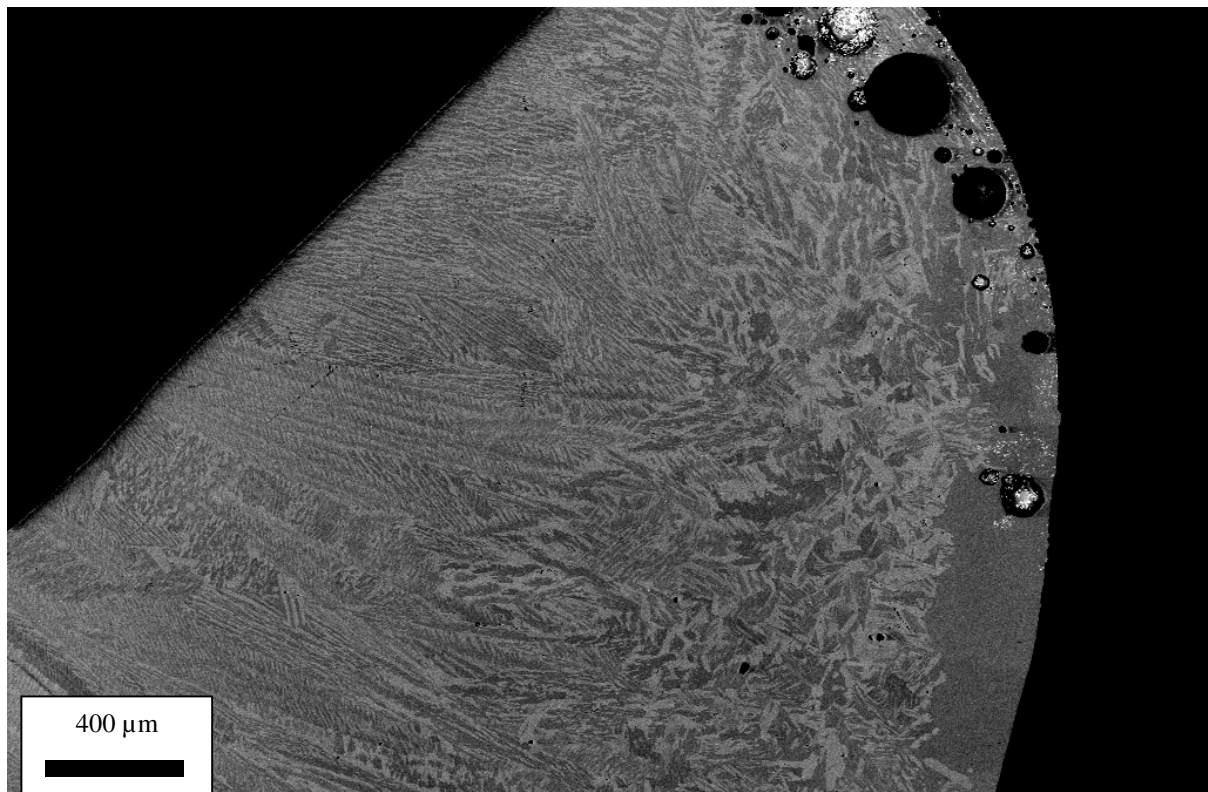


Abbildung 5.12: REM-Aufnahme der wärmebehandelten $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Probe.

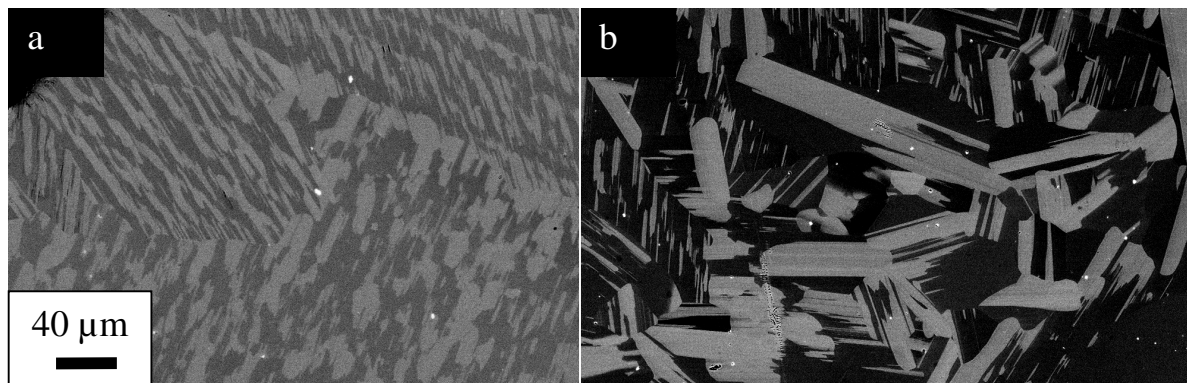


Abbildung 5.13: Detailaufnahmen der wärmebehandelten $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Probe mit dem REM im Randbereich (a) und weiter Innen (b).

In Abbildung 5.13a ist eine Region in der Nähe des Randes vergrößert dargestellt. Aus energiedispersiver Spektrometrie (EDX) ergibt sich, dass die zwei unterschiedlich hellen Graustufen in den Abbildungen (Abbildung 5.12 und Abbildung 5.13) durch unterschiedliche Sm-Anteile innerhalb der Körner verursacht werden: In den helleren Bereichen lässt sich eine Zusammensetzung $\text{Sm}_{1,14}\text{Co}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ und in den dunkleren Bereichen $\text{Sm}_{0,98}\text{Co}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ bestimmen. Interessant ist dabei, dass innerhalb eines Kornes verschiedene Phasenzusammensetzungen vorhanden sind. Zusätzlich sind samariumreiche, kristalline Einschlüsse (weiße Punkte) erkennbar, die in der gesamten Probe zu finden sind. Ihr Durchmesser beträgt ca. 1 bis 10 μm . Weiter vom Rand entfernt sind die hell- und dunkelgrauen Bereiche in den Körnern größer als am Rand (Abbildung 5.13b): Die verschiedenen Größen der Bereiche in Abhängigkeit vom Abstand zur gekühlten Kante (links oben in Abbildung 5.12) werden durch die unterschiedlich schnellen Abkühlbedingungen bestimmt. In einer elementselektiven Linienabtastung (EDX) wurden die Samarium-, Kobalt-, und Kupfergehalte bestimmt und dabei festgestellt, dass der Kobaltgehalt im samariumreichen Bereich kleiner als im samariumarmen Bereich ist, während jedoch der Kupfergehalt in beiden Bereichen gleich groß ist (siehe Abbildung 5.14).

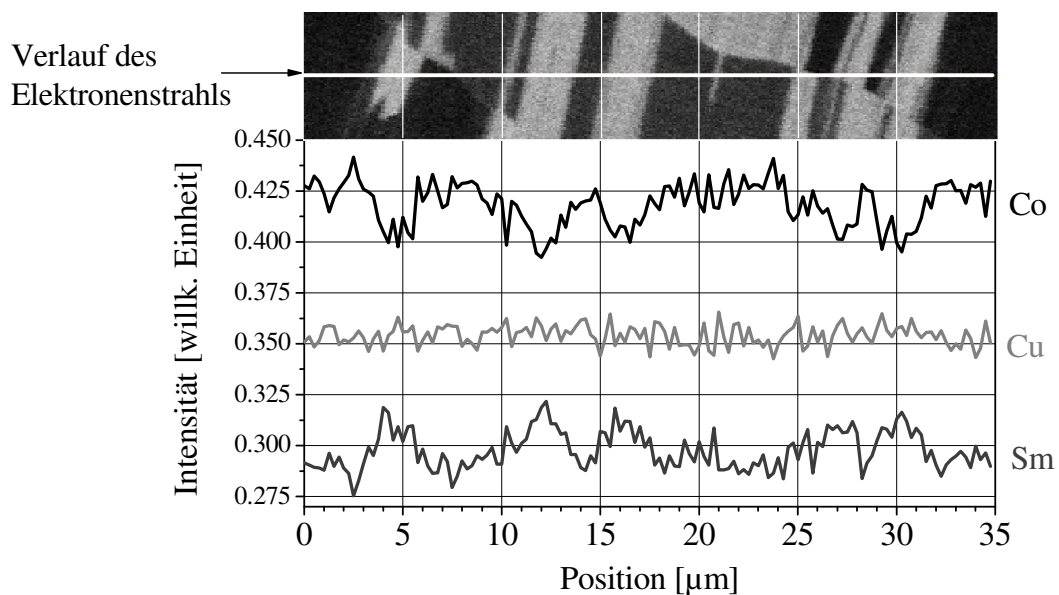


Abbildung 5.14: Bestimmung der Zusammensetzung der wärmebehandelten $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Probe.

Die mikroskopischen Konzentrationsunterschiede kommen dadurch zustande, dass sich bei Erstarrungsbeginn (nach dem Schmelzen) zunächst Kristalle ausscheiden, die der $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ -Stöchiometrie entsprechen. Im anderen Bereich wird dann das überschüssige Samarium aufgrund der durch Kupfer erhöhten Löslichkeit (Estévez-Rams et al. 1999) im

Kristallgitter eingebaut. Da aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen nur die hexagonale Kristallstruktur gefunden werden kann, bedeuten die verschieden großen Anteile von Samarium und Kobalt bzw. Kupfer ein Abweichen von der Positionierung des Samariums am 1a-Platz und von Kobalt bzw. Kupfer an den verbleibenden Plätzen. Die durch Elektronenbeugung bestimmten Rückstreu-Kikuchi-Linien zeigen, dass in den samariumreichen Gebieten eine Verbreiterung der Beugungslinien auftritt. Diese Verbreiterung ist ein Anzeichen von Deformation der Gitterstruktur und von inneren mechanischen Spannungen. Um genauere Informationen über die Gebiete unterschiedlicher Samariumkonzentration zu erhalten, wurden TEM-Untersuchungen durchgeführt, die Bereiche der Probe mit und ohne Stapelfehler erkennen lassen. Stapelfehler sind Fehler im schichtweisen Aufbau des Kristalls, die die Probe durchlaufen. In diesem Fall treten sie im hexagonalen Kristall im CaCu_5 -Strukturtyp auf. Dabei werden zusätzliche Samariumschichten eingebracht, die das über einen größeren Bereich gemittelte $\text{Sm}/(\text{Co,Cu})$ -Konzentrationsverhältnis verändern. Die TEM-Aufnahme (Abbildung 5.15) zeigt links keine Stapelfehler, während rechts die Stapelfehler durch gerade Linien erkennbar sind. Aus Bereichen mit geringer Stapelfehlerkonzentration (drei einzelne Linien in der Mitte der Abbildung) kann die Breite einzelner Stapelfehlerlinien mit 5 bis 7 nm abgeschätzt werden, was ca. 12 bis 17 Elementarzellen entspricht. In Bereichen mit hoher Stapelfehlerdichte konnte durch EDX eine um ca. 15% höhere Samariumkonzentration und ein etwas geringerer Kobaltgehalt als in Bereichen ohne Stapelfehler festgestellt werden, was mit den Beobachtungen im REM bezüglich der samariumreichen und -armen Gebiete (siehe oben) übereinstimmt. Stapelfehler in $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ wurden auch von Estévez-Rams et al. (1999) gefunden, die dort für die magnetische Verankerung und die magnetische Viskosität verantwortlich gemacht werden. In gesintertem SmCo_5 fanden Craik und Hill (1977) mittels Transmissionselektronenmikroskopie Bereiche mit starken Verwerfungen, deren Beugungsbilder mit jenen von Sm_3Co übereinstimmen. Auch Einschlüsse, die als Sm_3Co identifiziert wurden, konnten ausgemacht werden. Einschlüsse dieser Art konnten jedoch hier nicht festgestellt werden.

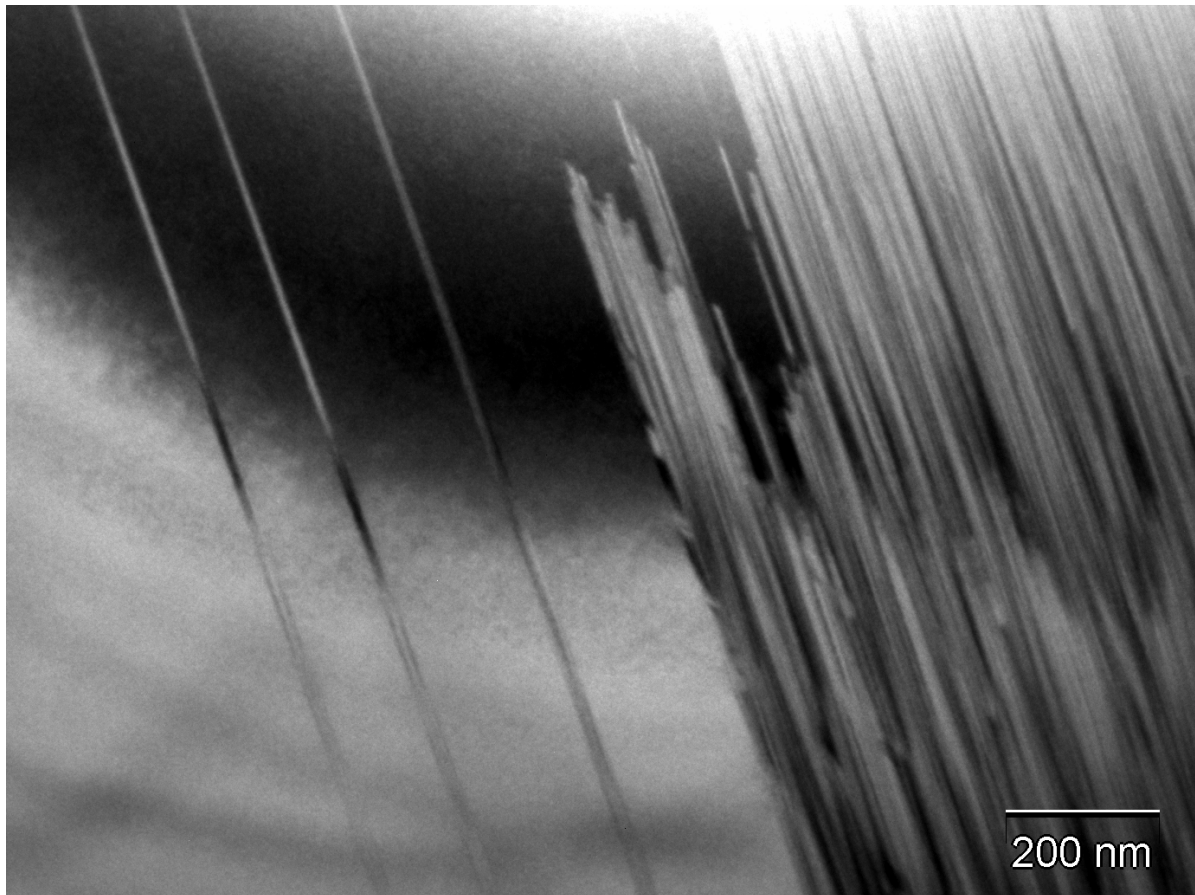


Abbildung 5.15: $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ in einer TEM-Aufnahme (Hellfeldabbildung, 200 kV).

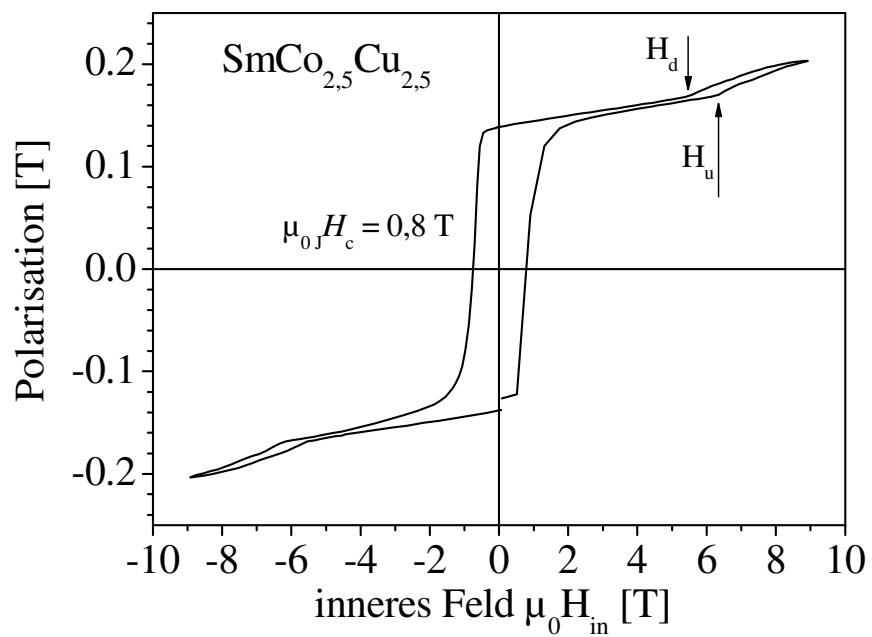


Abbildung 5.16: Hystereseschleife der wärmebehandelten $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Probe bei 290 K. Die Feldänderungsrate beträgt 5 mT/s. Die Pfeile zeigen die Änderung der Magnetisierung bei einem kritischen Feld H_u bzw. H_d von ca. 6 T an.

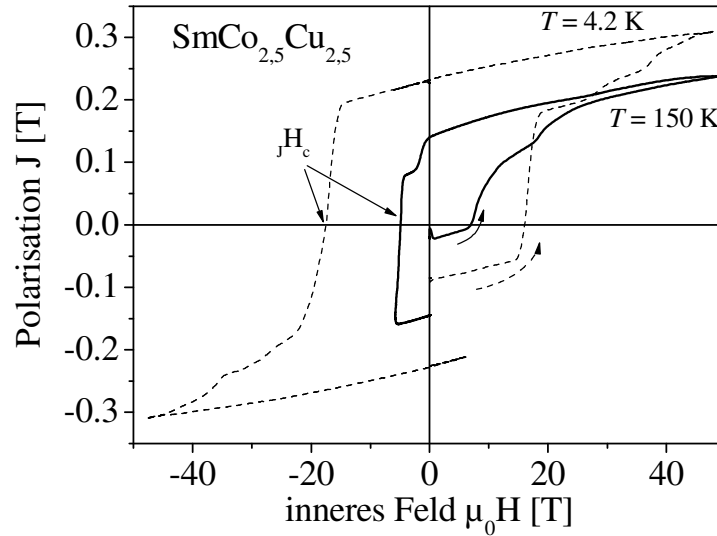


Abbildung 5.17: Hystereseschleifen von $\text{SmCo}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$ bei 4,2 K und 150 K. Die Messung bei 4,2 K ist aus zwei Messungen, einmal bis +48 T und einmal bis -48 T (vergleiche Abschnitt 3) zusammengesetzt.

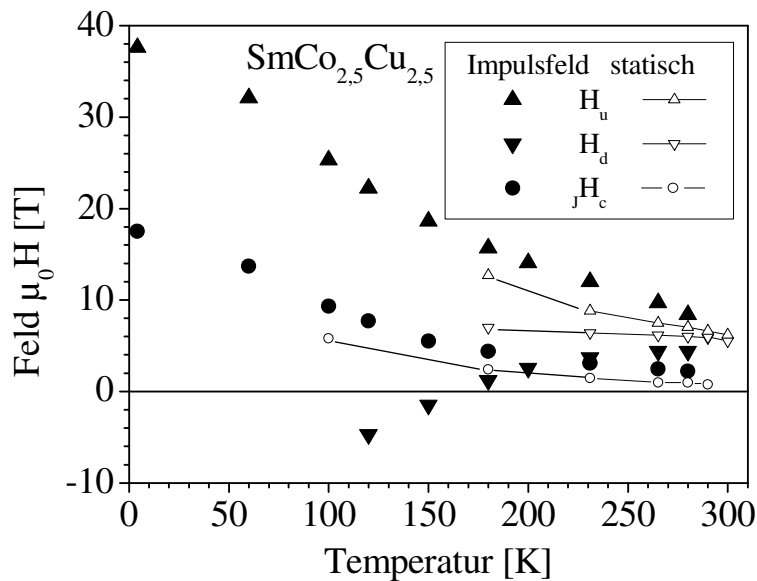


Abbildung 5.18: Temperaturverlauf der Übergangsfelder H_u und H_d sowie des Koerzitivfeldes JH_c von wärmebehandeltem $\text{SmCo}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$. Die Messungen wurden in zeitlich gepulsten Feldern sowie im statischen Feld (offene Symbole) durchgeführt.

In Abbildung 5.16 ist die magnetische Polarisation dieser Probe bei 290 K dargestellt. Das Koerzitivfeld bei Messungen im statischen Feld beträgt $\mu_0 JH_c = 0,8 \text{ T}$. In der Abbildung 5.16 ist ein zusätzlicher Anstieg der Steigung in der Hystereseschleife bei $\mu_0 H_u \approx 6 \text{ T}$ erkennbar, der mit einer kleinen Hysterese auch bei sinkender Feldstärke beim Feld H_d auftritt.

Messungen der Magnetisierung in hohen, zeitlich gepulsten Feldern lassen ein Ansteigen der Übergangsfelder und der Koerzitivfeldstärke mit sinkender Temperatur erkennen (siehe Abbildung 5.17 und Abbildung 5.18).

Für die charakteristischen Felder gilt in jedem Temperaturbereich: $H_d \leq H_u$ sowie $jH_c \leq H_u$. Die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes H_u schließt einen Übergang eines magnetischen Ions von einem niedrigen zu einem hohen Magnetisierungszustand (vergleiche Abschnitt 5.1.3.1) aus. Somit bleibt als Erklärung das Auftreten von zwei magnetischen Untergittern, deren Magnetisierungsrichtungen in verschiedene Richtungen weisen. Sowohl das Übergangsfeld als auch das Koerzitivfeld zeigen eine Abhängigkeit von der Anstiegsrate des angelegten Magnetfeldes, worauf in Abschnitt 6.4 näher eingegangen wird.

Durch die Untersuchung der Mikrostruktur konnten kohärente Phasen mit unterschiedlichem Samariumgehalt im CaCu_5 -Strukturtyp festgestellt werden. Das bei der Präparation überschüssige Samarium wird ab einem Schwellenwert mit Hilfe von Stapelfehlern in das Material eingebaut, wobei die im Vergleich zu SmCo_3Cu_2 höhere Kupferkonzentration förderlich ist, wie das Sinken der Kobaltkonzentration in den Stapelfehlerbereichen zeigt. Die Breite der Stapelfehler liegt im Bereich der Domänenwandbreite, was einen Verankerungsmechanismus der Domänenwände an den Stapelfehlern sehr wahrscheinlich macht. Darüber hinaus konnte bei dieser Probe ein feldinduzierter Magnetisierungsübergang gefunden werden. Dessen Ursache liegt aufgrund der festgestellten Temperaturabhängigkeit im Auftreten von magnetischen Untergittern, deren Magnetisierungsrichtung unterhalb des Übergangsfeldes H_u in verschiedene Richtungen zeigt und erst bei $H > H_u$ in Feldrichtung ausgerichtet werden kann.

5.1.3.5.1 Einfluss des Samariumüberschusses auf $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$

Wie im vorigen Abschnitt erläutert wurde, führt ein Samariumüberschuss zum Auftreten von Gebieten unterschiedlicher Zusammensetzung. Zur Untersuchung des Einflusses des Samariumgehalts auf die Mikrostruktur und die magnetischen Eigenschaften wurden $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Proben präpariert, deren Samariumüberschuss (von 0 bis 8 gew%) variiert wurde. Die Proben wurden wie die anderen (vergleiche Abschnitt 5.1.3.2) hergestellt. An diesen Proben wurden Röntgenbeugungsmessungen, REM-Messungen mit EDX sowie Curietemperaturmessungen durchgeführt. An manchen Proben wurden auch Magnetisierungsmessungen vorgenommen.

Den Einfluss nichtstöchiometrischen Samariumanteils auf die Anisotropie in SmCo_5 -Verbindungen untersuchte Khan (1974). Dabei wurde festgestellt, dass das maximale Anisotropiefeld bei $\text{SmCo}_{5\pm z}$ nahe bei $z = 0$ liegt. Die dort untersuchten Proben weisen eine

Abweichung von der genauen 1:5-Stöchiometrie auf, die mit der Anordnung von Stapelfehlern begründet wird. Rund um die Zusammensetzung SmCo_5 fand Khan (1974b) die möglichen Kristallstrukturen der samariumreichen SmCo_{5-z} ($0 \leq z \leq 0,2$) Phase (hexagonaler CaCu_5 -Typ mit Stapelfehlern) sowie der samariumarmen SmCo_{5+z} ($0,2 \leq z \leq 0,6$) Phase (hexagonale, ungeordnete Struktur vom TbCu_7 -Typ). Er führt an, dass es nicht möglich war, die Verbindungen SmCo_5 , SmCo_{5-z} sowie SmCo_{5+z} einphasig herzustellen. Auf der samariumreichen Seite kann die Kristallstruktur durch das Einbringen einer bestimmten Zahl von Stapelfehlern modifiziert werden, wobei z mit der Stapelfehlerdichte

$$\rho = \frac{2z}{(6-z)a^2c\sqrt{3}} \quad (5.8)$$

verknüpft ist (nach Khan 1974). a und c sind die Kristallparameter der hexagonalen Struktur vom CaCu_5 -Typ. Khan (1974) beschreibt, dass das Material mit hoher Defektdichte (bzw. hohem z) ein vermindertes Anisotropiefeld aufweist. Als Ursache für die Fluktuationen in der Zusammensetzung werden Mikrosegregation, spinodale Entmischung oder eutektische Entmischung angeführt. So kann auch jede thermische oder mechanische Behandlung in SmCo_5 zu Variationen der Zusammensetzung führen, da diese strukturellen Änderungen in Sm-Co-Legierungen keine große Aktivierungsenergie benötigen. Die Bereiche verminderter Anisotropie können als Keimbildungszentren für Domänenwände dienen und damit die Ausbildung einer hohen Koerzitivfeldstärke stören. Khan (1974c) weist darauf hin, dass es eine Mischungslücke in der R-T₅-Zusammensetzung ($R = \text{Sm, Y}$; T steht für ein Übergangsmetallelement) auf der seltenerdreichen Seite geben kann. Diese Lücke wirkt sich auf den Kristallparameter c aus, der vom linearen Verlauf in Abhängigkeit vom Samariumgehalt abweicht (vergleiche Abbildung 5.5).

Nach dem Induktionsschmelzen der $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Proben wurde der Massenverlust bestimmt und unter der Annahme, dass während des Schmelzens nur Samarium entweicht, wurde auf den verbleibenden Samariumüberschuss nach dem Induktionsschmelzen geschlossen. In Tabelle 2 ist zu sehen, dass für die Proben mit anfänglichem Samariumüberschuss auch nach dem Induktionsschmelzen noch ein Überschuss vorhanden ist. Der Unterschied des $\text{Sm}/(\text{Co,Cu})$ -Verhältnisses (ausgedrückt durch den Parameter z) zwischen Bereichen mit hohem und niedrigem Samariumanteil steigt bei einem ursprünglichen Samariumüberschuss von 7 gew% sprunghaft an. Die zugehörige Mikrostruktur ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Auffällig ist der gleich große Überschuss für die Proben mit nominaler Einwaage von 7 und 8 gew%, was auf ein Sättigungsverhalten hindeutet.

Tabelle 2: Samariumüberschuss z ($\text{Sm}(\text{Co,Cu})_{5-z}$) nach dem Induktionsschmelzen; die Werte für z wurden aus EDX-Analysen nach der Wärmebehandlung in samariumreichen bzw. samariumarmen Bereichen ermittelt.

Einwaage-Überschuss [gew%]	0	2	4	6	7	8
nach dem Induktionsschmelzen [gew%]	-2,8	0,8	2,7	5,1	6,5	6,5
wärmebehandelt, Sm-reich		0,1	0,1	0	0,6	0,6
wärmebehandelt, Sm-arm		0	0	0	-0,1	0,1

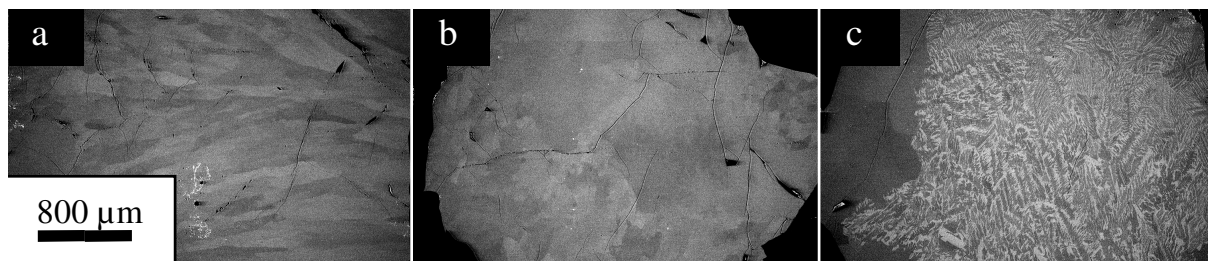


Abbildung 5.19: REM-Aufnahmen von wärmebehandelten $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Proben mit 2 (a), 4 (b) und 8 (c) gew% Samariumüberschuss bei der Einwaage.

Ab einem Samariumüberschuss von 7 gew% entsteht eine Struktur mit abgegrenzten samariumreichen und -armen Bereichen (Abbildung 5.19c). Es zeigt sich, dass überschüssiges Samarium dann nicht mehr ins Kristallgitter oder als samariumreiche Einschlüsse, sondern wie erwähnt in Form von Stapelfehlern (Abbildung 5.15) eingebaut wird. Der steigende Samariumgehalt wirkt sich auch auf die magnetischen Eigenschaften aus: So sinkt die Curietemperatur der $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ -Proben mit steigendem Samariumgehalt und geht in einen Sättigungswert über (Abbildung 5.20). Der stetige Verlauf und das Erreichen eines Sättigungswertes werden neben der Curietemperatur auch für die Kristallparameter gefunden. Solch ein Verhalten wurde auch für ThCo_x (mit variablem x rund um 5,0) festgestellt (van der Goot und Buschow 1971) und mit den Grenzen des Homogenitätsbereiches der CaCu_5 -Phase bei der Temperatur der Wärmebehandlung erklärt. Dies ist auch hier der Fall, wie die Mikrostruktur (vgl. Abbildung 5.19) zeigt.

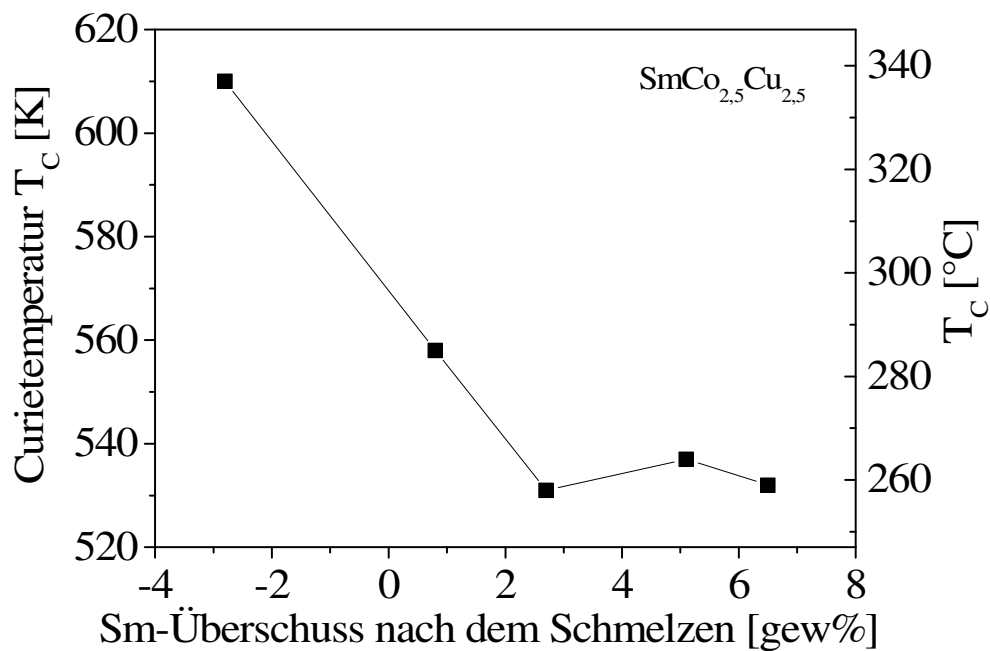


Abbildung 5.20: Abhängigkeit der Curietemperatur von wärmebehandeltem $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ vom Samariumüberschuss nach dem Induktionsschmelzen.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die vorgenommene Erhöhung des Samariumanteils (bis 8 gew% Überschuss) die Grenze des Homogenitätsbereichs bei dieser Wärmebehandlung (1000°C, 3 Wochen) übersteigt. Dies äußert sich im Verhalten der Kristallparameter, der Curietemperatur und der Mikrostruktur. Ab einem Samariumüberschuss von 6,5 gew% nach dem Induktionsschmelzen wird das Samarium während der Wärmebehandlung nicht mehr ins Kristallgitter eingebaut und führt zur Bildung von abgegrenzten Bereichen mit Stapelfehlern. Bei Magnetisierungsmessungen konnten nur für die Proben mit diesem großen Samariumüberschuss (vgl. Abschnitt 5.1.3.5), die eine laminare Mikrostruktur aufweisen, ein magnetischer Hochfeldübergang gefunden werden. Mehr dazu im abschließenden Abschnitt 5.1.3.8, besonders in Abbildung 5.30.

5.1.3.6 Mikrostruktur und Hochfeldübergang von SmCo_2Cu_3

Die hier hergestellte und untersuchte SmCo_2Cu_3 -Probe zeigt im Röntgenbeugungsbild (Abbildung 5.21) einen Anteil von weniger als 3 gew% kubischer Kobaltverunreinigung (Raumgruppe 225). Die Kristallstruktur ist vom CaCu_5 -Typ, wie aus den Röntgenbeugungsmessungen zu erkennen ist. Hochanisotrope Ausscheidungen (wie bei Hadjipanayis et al. 1999) konnten durch Beobachtung der Probenoberfläche mit dem Rasterelektronenmikroskop nicht ausgemacht werden.

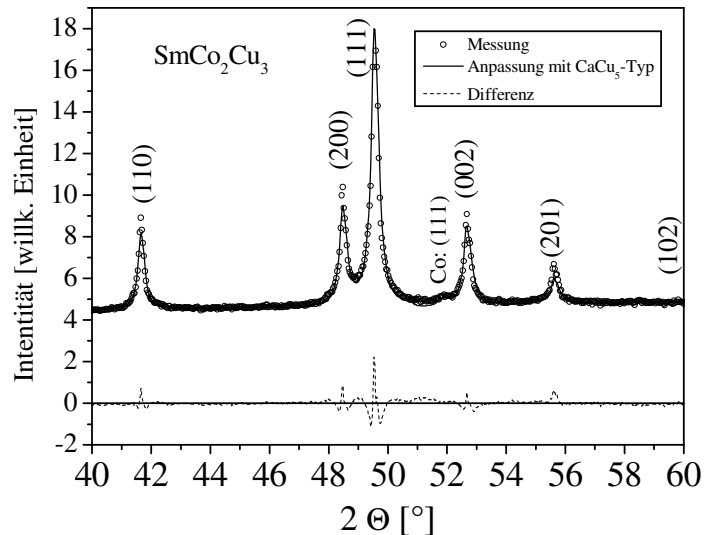


Abbildung 5.21: Röntgenbeugungsdiagramm von SmCo_2Cu_3 -Pulver nach der Wärmebehandlung. Die Indizierung bezeichnet die Reflexe, die zum CaCu_5 -Typ gehören (Co-K_α -Strahlung).

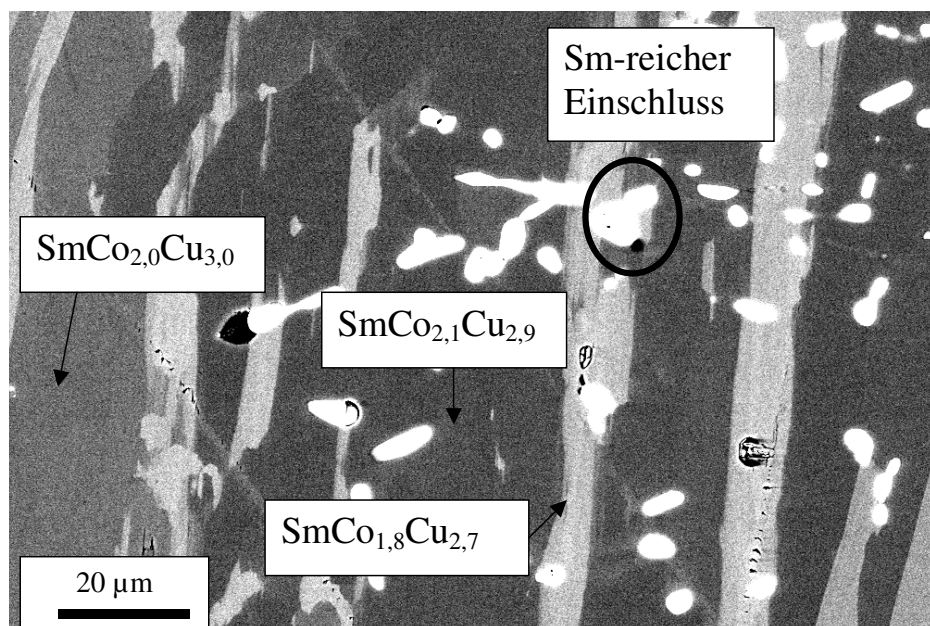


Abbildung 5.22: REM-Aufnahme und Zusammensetzung einzelner Phasen von wärmebehandeltem SmCo_2Cu_3 .

Dass der Kobaltfremdphasenanteil sehr gering ist, lässt sich auch anhand der REM-Aufnahmen erkennen, in denen keine Kobaltverunreinigung zu sehen ist. Diese Probe zeigt samariumreiche Ausscheidungen und hat eine laminare Mikrostruktur bestehend aus Bereichen verschiedener Zusammensetzungen. Zusätzlich zu SmCo_2Cu_3 treten $\text{SmCo}_{2,1}\text{Cu}_{2,9}$ (1:5) sowie $\text{SmCo}_{1,8}\text{Cu}_{2,7}$ (1:4,5) auf. Diese Mikrostruktur (Abbildung 5.22) ähnelt jener von $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ (Abbildung 5.13). Die samariumreichen Gebiete dürften wie bei $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$

auch hier eine hohe Dichte von Stapelfehlern aufweisen. Im Unterschied zu $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ wurden bei Messungen der magnetischen Polarisation als Funktion der Temperatur oberhalb der Raumtemperatur zwei Übergangstemperaturen (130°C und 160°C) gefunden (siehe Abbildung 5.23). Die zwei gefundenen Übergangstemperaturen zeigen, dass das Material aus zwei verschiedenen magnetischen Phasen besteht. Vergleicht man die Werte der Übergangstemperaturen mit denen der benachbarten Zusammensetzungen $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ ($T_C = 534\text{ K}$) sowie SmCoCu_4 ($T_C = 100\text{ K}$), so ergibt sich, dass die zwei Phasen stöchiometrisch sehr nahe bei SmCo_2Cu_3 liegen müssen. Der Unterschied der Curietemperaturen von 30°C ist vergleichbar mit der Curietemperaturdifferenz des Materials mit verschiedenem Samariumanteil (vgl. Abbildung 5.20). Daraus lässt sich schließen, dass die unterschiedlichen Curietemperaturen zu den Phasen mit unterschiedlichem Samariumgehalt gehören (vgl. Abbildung 5.22). Die niedrigere Übergangstemperatur von 130°C stimmt mit der von Lectard et al. (1994) überein.

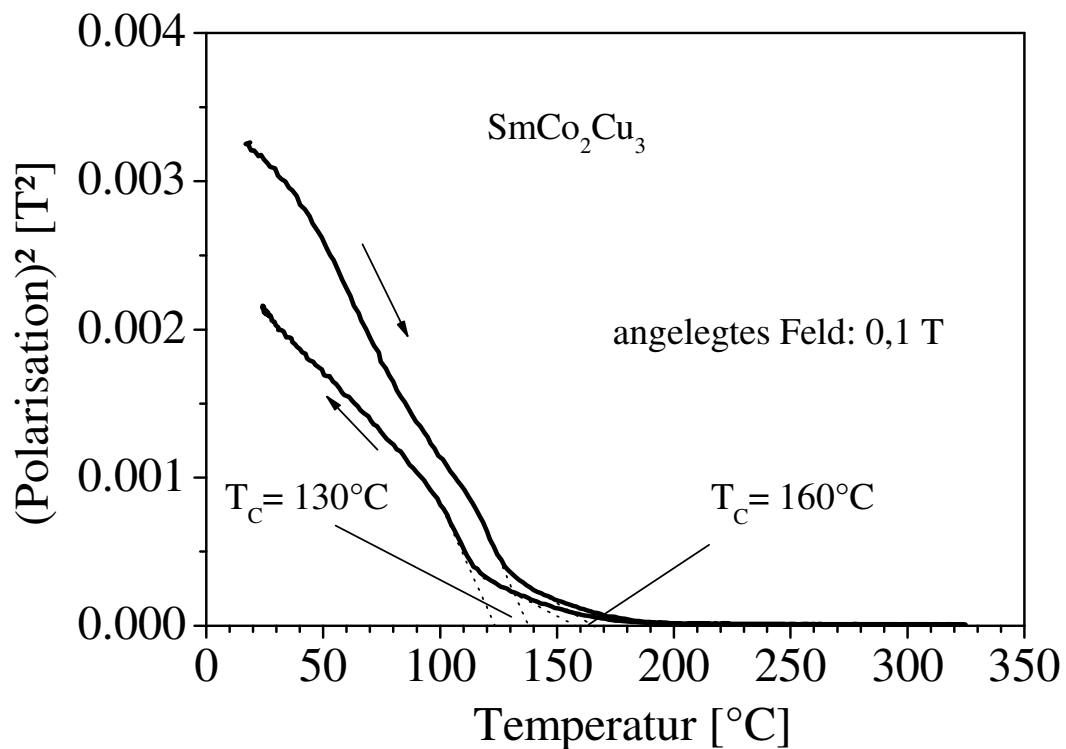


Abbildung 5.23: Bestimmung der Übergangstemperatur von SmCo_2Cu_3 durch eine $J(T)$ -Messung in einem Feld von 0,1 T. Die Pfeile geben den Temperaturverlauf an.

Die bei Raumtemperatur gemessene Polarisation in Abhängigkeit vom angelegten Feld zeigt keinen Hinweis auf ein zweiphasiges Verhalten (Schulter in der Entmagnetisierungskurve).

Das Koerzitivfeld liegt bei 0,17 T. Wie auch schon bei $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$, wurde bei der SmCo_2Cu_3 -Probe ein feldinduzierter Übergang in der Magnetisierung bei höheren Feldern gefunden (Abbildung 5.24).

Der Verlauf der Neukurve (Abbildung 5.25) ist charakteristisch für eine Verbindung, deren Magnetisierungsprozess durch Verankerung der Domänenwände (vergleiche Abschnitt 5.1) bestimmt wird. Besonders bei tiefer Temperatur ist der flache Verlauf der Magnetisierung deutlich zu erkennen. Das statische Feld von 16 T reicht bei 5 K nicht aus, um die Domänenwände aus ihrer Verankerung zu bewegen: Dies erkennt man daran, dass die Magnetisierungskurve reversibel und linear verläuft. Erst bei ca. 30 T steigt die Magnetisierung sprunghaft an. Bei der Messung bei 180 K ist das benötigte Feld für den Magnetisierungsanstieg geringer und der Einfluss der Feldänderungsgeschwindigkeit zwischen der Messung im Impulsfeld und im statischen Feld ist deutlich erkennbar. Sowohl das gemessene Feld für die Bewegung der Domänenwände als auch das Übergangsfeld H_u sind im Impulsfeld größer als im statischen Feld. In Abbildung 5.26 ist die Temperaturabhängigkeit der gemessenen Koerzitivfeldstärke, sowie der Übergangsfelder H_u und H_d aufgetragen. H_u und auch die Hysterese des Hochfeldübergangs steigen mit sinkender Temperatur. Auch das Koerzitivfeld steigt mit sinkender Temperatur und erreicht, wie bereits erwähnt, 30 T bei 4,2 K. Alle Übergangsfelder zeigen eine große Abhängigkeit von der Feldänderungsgeschwindigkeit, worauf in Abschnitt 6.4 näher eingegangen wird.

Für SmCo_2Cu_3 lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Untersuchung der Mikrostruktur das Auftreten von Bereichen verschiedener $\text{Sm}/(\text{Co,Cu})$ -Konzentrationen innerhalb einzelner Körner zeigt. Während die Curietemperaturmessung zwei magnetische Phasen erkennen lässt, tritt in der Entmagnetisierungskurve keine zusätzliche Schulter auf. Die magnetischen Neukurven zeigen einen für den Verankerungsmechanismus typischen Verlauf. Das Koerzitivfeld ist bei tiefen Temperaturen außerordentlich hoch. Der induzierte Übergang im hohen Magnetfeld (47 T bei 4,2 K) wurde hier erstmals für die SmCo_2Cu_3 -Verbindung nachgewiesen.

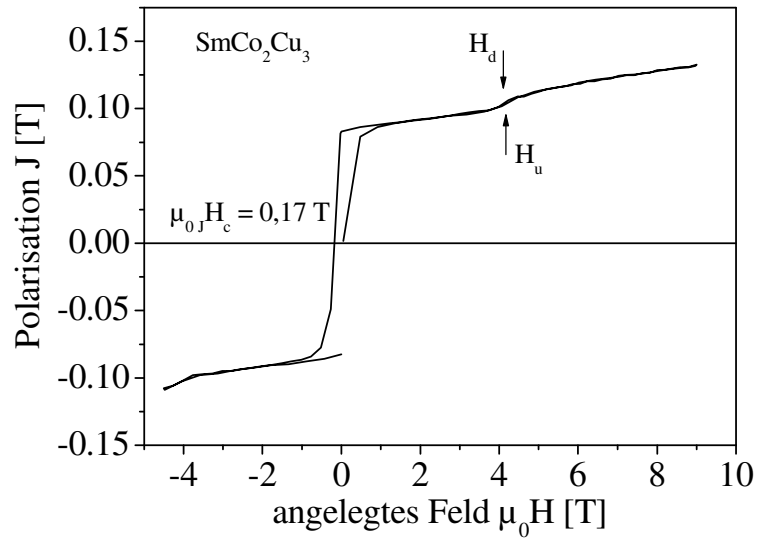


Abbildung 5.24: Hystereseschleife der wärmebehandelten SmCo_2Cu_3 -Probe bei 295 K im statischen Feld.

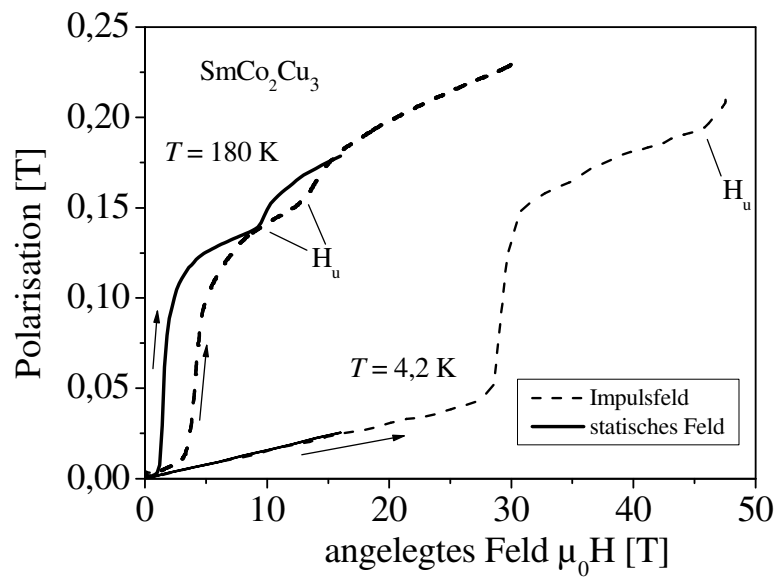


Abbildung 5.25: Neukurven der wärmebehandelten SmCo_2Cu_3 -Probe bei 4,2 und bei 180 K gemessen im Impuls- sowie im statischen Feld (im statischen Feld bei 5 K anstatt 4,2 K). H_u bezeichnet das Übergangsfeld bei steigendem Feldwert.

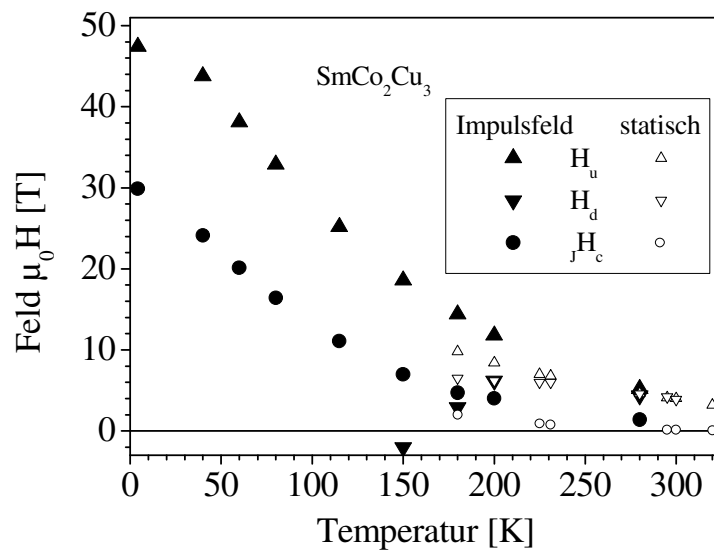


Abbildung 5.26: Temperaturabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke jH_c , sowie der Übergangsfelder H_u und H_d der wärmebehandelten $SmCo_2Cu_3$ -Probe. Die Messungen wurden in zeitlich gepulsten Feldern sowie im statischen Feld durchgeführt.

5.1.3.7 Mikrostruktur und Magnetisierung von $SmCoCu_4$

In einer Arbeit von Oesterreicher et al. (1976) wird $SmCoCu_4$ als das Material mit der höchsten bis dahin gefundenen Koerzitivfeldstärke bezeichnet. Die Autoren extrapolieren die Koerzitivfeldstärke bei 0 K auf 33,5 T. Sie bestimmten eine Curietemperatur von 111 K, die im selben Temperaturbereich der hier untersuchten $SmCoCu_4$ -Probe ($T_C = 100$ K) liegt.

In der Röntgenbeugungsmessung an hier wärmebehandeltem $SmCoCu_4$ -Pulver zeigen sich die Intensitäten der hexagonalen Phase vom $CaCu_5$ -Typ. Die Probe zeigt einen zusätzlichen Reflex im Röntgenbeugungsbild, der zu einer anderen Phase gehört: Bei $2\Theta = 34^\circ$ (Co- K_α -Strahlung) ist eine kleine Intensitätsspitze zu sehen, deren Ursprung nicht identifiziert werden konnte. Es handelt sich dabei nicht um Intensitäten von Kobalt oder Kupfer. Die Untersuchungen mit Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Spektroskopie bestätigen die nominale Zusammensetzung $SmCoCu_4$ und zeigen auch das Auftreten von samarium- sowie kupferreichen Einschlüssen (Abbildung 5.27). Die gefundene Mikrostruktur zeigt eine homogene Oberfläche, die aus $SmCo_{1,0}Cu_{4,5}$ besteht. Es lässt sich ein Verhältnis von Sm zu (Co,Cu) von 1:5,5 feststellen, was im Rahmen der Ungenauigkeit der EDX-Messung bei dieser Zusammensetzung als 1:5 angesehen werden kann. Zusätzlich zur Matrix treten samariumreiche Einschlüsse wie bei allen untersuchten Proben sowie kupferreiche Einschlüsse auf, was auf den hohen Kupferanteil zurückzuführen sein dürfte. Hier tritt keine

laminare Mikrostruktur mit einer samariumreichen Phase auf, wie sie für die vorangegangenen Proben (Abschnitte 5.1.3.5, 5.1.3.5.1 und 5.1.3.6) gefunden wurde.

Die magnetische Polarisierung dieser Probe ist sehr klein, wie der geringe Kobaltanteil vermuten lässt. Es liegt ein hohes Koerzitivfeld vor: Als Beispiel ist die Magnetisierungskurve bei 40 K gezeigt (Abbildung 5.28). Aus dieser Messung kann für diese Verbindung nicht auf einen feldinduzierten Übergang geschlossen werden. Das gemessene Koerzitivfeld von 18,1 T liegt unterhalb jenes von SmCo_2Cu_3 bei 40 K von ca. 24 T.

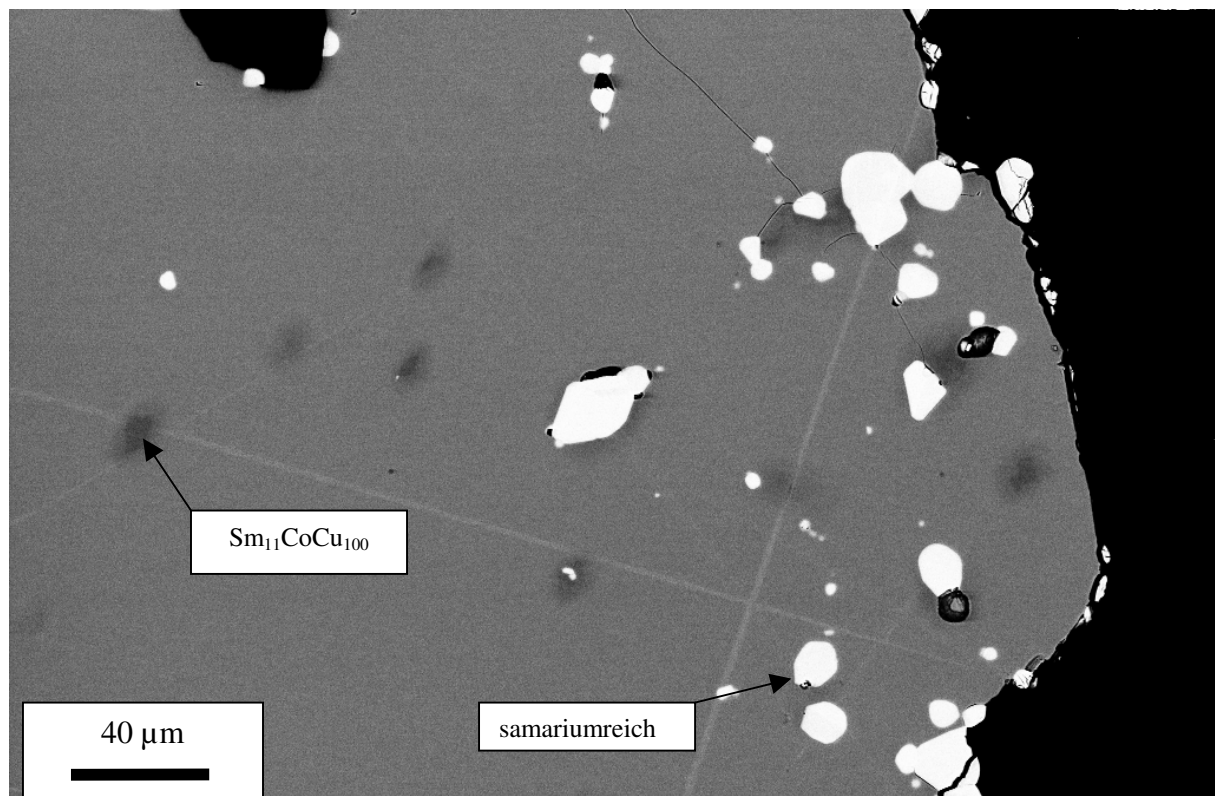


Abbildung 5.27: Aufnahme der Oberfläche der SmCoCu_4 -Probe mittels Rasterelektronenmikroskop. Die weißen Einschlüsse sind samarium-, die dunklen kupferreich.

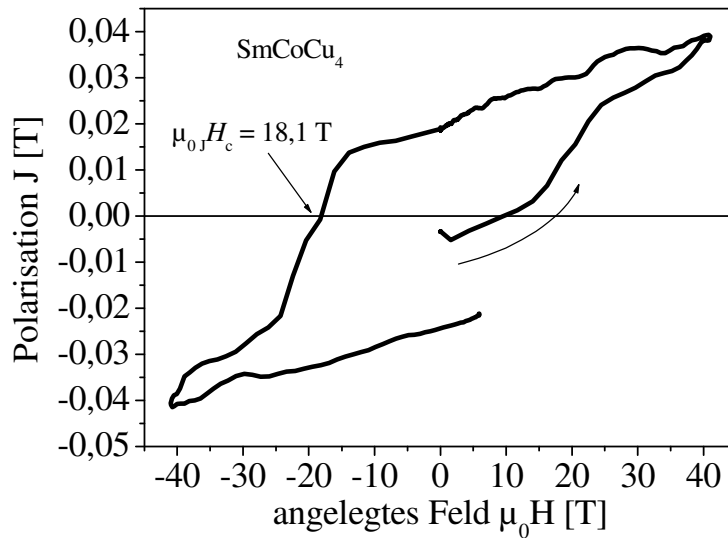


Abbildung 5.28: Magnetisierungskurve von SmCoCu_4 bei 40 K gemessen in der Impulsfeldanlage. Die starke Verrauschung des Magnetisierungssignals entsteht durch das kleine magnetische Moment, was zum größeren Einfluss elektromagnetischer und mechanischer Störungen führt.

5.1.3.8 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse: $\text{Sm}_{1+y}\text{Co}_{5-x}\text{Cu}_x$

In diesem Abschnitt werden die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Proben zusammengestellt, wobei auch auf mikrostrukturelle Eigenschaften eingegangen wird und Vergleiche zwischen den verschiedenen Zusammensetzungen durchgeführt werden.

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Curietemperaturen konnte ein Anstieg der Koerzitivfeldstärke mit steigendem Kupfergehalt beobachtet werden. Für die Verbindungen $x = 1$ und 4 wurden keine temperaturabhängigen Impulsfeldmessungen durchgeführt, da hier kein Hochfeldübergang nachgewiesen wurde. Wenn das Koerzitivfeld auf seinen Wert bei der kleinsten gemessenen Temperatur von 4,2 K normiert wird, dann zeigt sich für die Verbindungen mit $x = 2$; 2,5 und 3 der gleiche Temperaturverlauf von tiefen Temperaturen bis $T/T_C \approx 0,3$. Für $T/T_C > 0,3$ stimmen die normierten Koerzitivfelder von $x = 2,5$ und $x = 3$ überein während es für $x = 2$ etwas geringer ist. In Kombination mit Messungen von Neukurven (Abbildung 5.25) lässt sich sagen, dass ein Verankerungsmechanismus ausschlaggebend für das Koerzitivfeld ist. In Abbildung 5.30 ist der Samariumüberschuss nach dem Induktionsschmelzen als Funktion des nominellen Kupfergehalts x eingetragen. Der feldinduzierte Übergang konnte nur in den Verbindungen $y = 0,2$ mit $x = 2,5$ und 3 gefunden werden. Diesen Proben ist gemeinsam, dass nach der Wärmebehandlung eine laminare

Mikrostruktur auftritt. Die Körner bestehen aus kohärenten Phasen vom CaCu_5 -Typ unterschiedlicher Zusammensetzung (Abbildung 5.30).

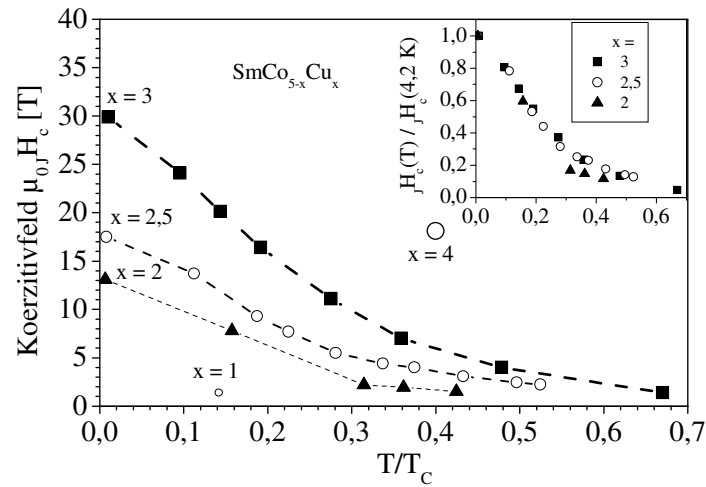


Abbildung 5.29: Koerzitivfeld der wärmebehandelten $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$ -Proben als Funktion der auf die Curietemperatur normierten Temperatur (Impulsfeldmessungen). Der Einschub zeigt das auf 4,2 K normierte Koerzitivfeld für die mittleren Zusammensetzungen.

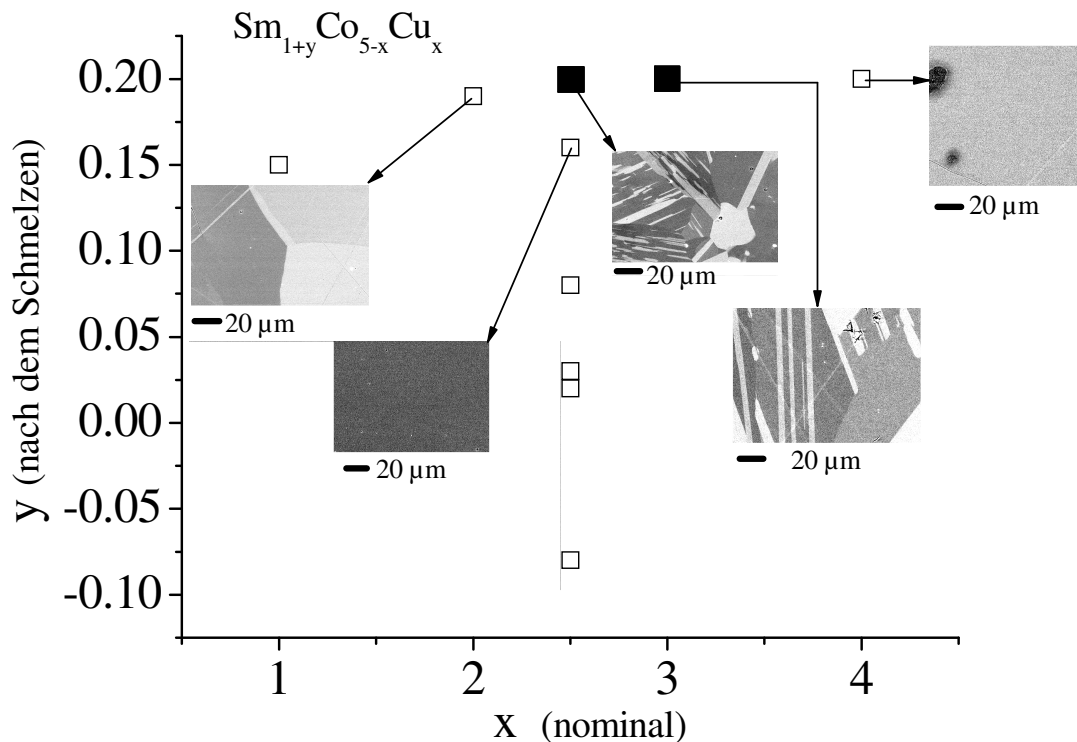


Abbildung 5.30: Samariumüberschuss nach dem Induktionsschmelzen (y) aufgetragen über dem nominellen Kupfergehalt (x) für $\text{Sm}_{1+y}\text{Co}_{5-x}\text{Cu}_x$. Von ausgewählten Verbindungen sind REM-Aufnahmen dargestellt. Die Verbindungen, bei denen ein feldinduzierter Übergang festgestellt wurde, sind durch schwarze Quadrate hervorgehoben.

Abschließend ist festzuhalten, dass die samariumreichen Einschlüsse in Form kleiner Körner in allen Proben beobachtet werden können. Ab einem gewissen überstöchiometrischen Samariumüberschuss kommt es zur Bildung von samariumreichen Gebieten, die sich durch eine hohe Stapelfehlerdichte auszeichnen. Mit steigendem Kupfergehalt steigt das Koerzitivfeld unter Berücksichtigung der verschiedenen Curietemperaturen. Der Koerzitivfeldmechanismus in den drei Proben mit $x = 2$; 2,5 und 3 ist derselbe – wie die temperaturabhängigen Messungen zeigen. Die Form der Neukurve ist typisch für einen Verankerungsmechanismus. Bei Proben mit Samariumüberschuss und laminarer Mikrostruktur tritt ein magnetischer Übergang auf, dessen Übergangsfeld mit sinkender Temperatur steigt und eine breiter werdende Hysterese aufweist.

5.1.4 Feldinduzierte Magnetisierungsübergänge in $\text{DyMn}_x\text{Ge}_x\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_{6-x}$

Intermetallische Verbindungen mit einer Kombination von Seltenerd- und Übergangsmetallelementen finden neben dem Anwendungsbereich in Dauermagnetwerkstoffen auch wissenschaftliches Interesse aufgrund ihrer magnetischen Kopplungen und Anisotropien.

Die Verbindungen zwischen DyFe_6Al_6 und DyMn_6Ge_6 lassen neue kristalline und magnetische Eigenschaften erwarten, da sich die Eigenschaften der Randzusammensetzungen stark unterscheiden. DyFe_6Al_6 kristallisiert in einer tetragonalen Kristallstruktur (Felner 1980) und ist ein Ferrimagnet (Felner et al. 1981), DyMn_6Ge_6 dagegen weist ein hexagonales Kristallgitter sowie eine helimagnetische Ordnung auf (siehe z.B. Schobinger-Papamantellos et al. 1994). Beide Verbindungen zeigen feldinduzierte Magnetisierungsübergänge in hohen Feldern.

5.1.4.1 $\text{DyMn}_x\text{Ge}_x\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_{6-x}$: Probenpräparation und –charakterisierung

Die Präparation der Proben erfolgte ausgehend von den reinen Elementen (Reinheitsgrade: Dy: 99,9%; Mn, Fe, Al: 99,99% und Ge 99,999%) durch Schmelzen im Lichtbogenofen unter Argonatmosphäre. Ein zusätzlicher Anteil von 5 at% Mangan wurde bei den Verbindungen verwendet. Das Material wurde nur zweimal aufgeschmolzen (einmal gewendet), da durch die folgende Rascherstarrung auf eine vorherige Homogenisierung verzichtet werden kann. Die Vorlegierung wurde auf einem Chromrad ($v = 20 \text{ m/s}$) rascherstarrt. Der Argonüberdruck, der die Schmelze durch die Quarzdüse auf das rotierende Rad drückt, lag dabei bei 150 mbar. Die Öffnung der verwendeten Düse hatte einen Durchmesser von ca. 0,8 mm. Die gespritzten Bänder, die nach der Rascherstarrung nicht länger als 3 cm, großteils 0,5 bis 1 cm lang, 1 bis 3 mm breit und ca. 50 μm dick waren, wurden bei 800°C 14 Stunden lang wärmebehandelt.

Dabei wurde als Schutz vor Oxidation eine Argonatmosphäre von 250 mbar verwendet. Zusätzlich wurde Tantalfolie in das geheizte Volumen gebracht, um eventuell vorhandenen Sauerstoff zu binden. Es wurde darauf geachtet, die Proben und die Tantalfolie voneinander zu trennen, da diese chemisch miteinander reagieren. Zu diesem Zweck wurde eine Al_2O_3 -Keramikhülse bzw. ein Quarzglasröhrchen verwendet. Abbildung 5.31 zeigt Röntgenbeugungsergebnisse ausgewählter Proben nach der Wärmebehandlung bei 800°C für 14 Stunden.

In DyFe_6Al_6 bildet sich die tetragonale Phase vom teilweise ungeordneten CeMn_4Al_8 -Typ sofort nach der Rascherstarrung. Darin besetzt das Eisen zwei verschiedene Kristallgitterplätze (näheres siehe Abschnitt 5.1.4.2). Bei DyMn_6Ge_6 tritt nach der Wärmebehandlung die hexagonale Phase vom HfFe_6Ge_6 -Typ auf (näheres siehe Abschnitt 5.1.4.4), in dem das Mangan einen Kristallgitterplatz besetzt. Die Intensitäten im Röntgenbeugungsbild von $\text{DyMn}_2\text{Ge}_2\text{Fe}_4\text{Al}_4$ können von denen des tetragonalen DyFe_6Al_6 abgeleitet werden, es treten zusätzliche Spitzen auf, die anzeigen, dass es sich bei dieser Probe um eine Mischung zweier oder mehrerer kristalliner Phasen handelt. Auch die Zusammensetzung $\text{DyMn}_4\text{Ge}_4\text{Fe}_2\text{Al}_2$ besteht aus mehreren Phasen. Der Übergang zwischen den zwei intermetallischen Verbindungen DyFe_6Al_6 und DyMn_6Ge_6 zeigt eine Asymmetrie hinsichtlich der auftretenden Phasen: Die tetragonale Struktur von DyFe_6Al_6 ist recht stabil gegenüber einer Substitution von (Fe,Al) durch (Mn,Ge) bis $x \approx 2$. Diese Stabilität hängt wahrscheinlich mit der teilweisen Unordnung von DyFe_6Al_6 im Kristallgitter des CeMn_4Al_8 -Typs zusammen, die ein gewisses Maß an Unordnung aufgrund der Substitution zulässt. Für $x \approx 3$ (hier nicht gezeigt) wird eine Mischung mehrerer Phasen gefunden, die nicht identifiziert oder von der tetragonalen Phase ($I4/mmm$) abgeleitet werden konnten. Die andere Randphase, DyMn_6Ge_6 , erlaubt keine größere Substitution von (Mn,Ge) durch (Fe,Al).

Aufgrund der fehlenden Bestimmung aller Phasen sowie der Mehrphasengemische bei manchen Verbindungen im Mischbereich bleibt die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften auf die Randphasen (Abschnitte 5.1.4.2 und 5.1.4.4) und die Verbindung $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ (Abschnitt 5.1.4.3) beschränkt. Die magnetischen Eigenschaften wurden mit verschiedenen Magnetometern, wie einem SQUID (Quantum Design, MPMS-5S) und im Impulsfeld (vgl. Abschnitt 3) und im Falle von DyFe_6Al_6 zusätzlich durch Neutronenbeugung untersucht.

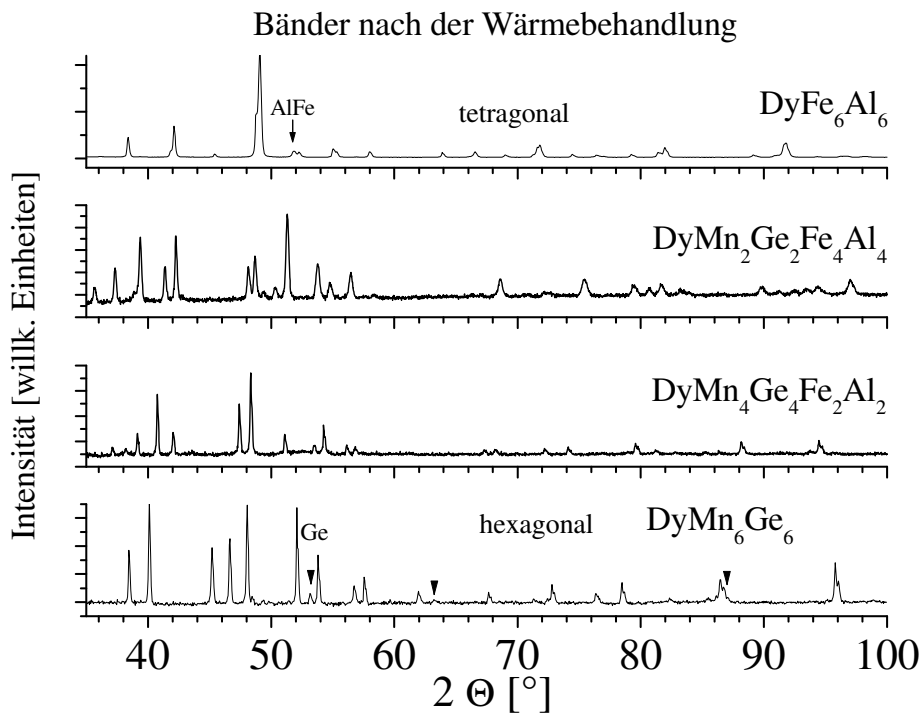


Abbildung 5.31: Röntgenbeugungsdiagramme wärmebehandelter Bänder mit der $\text{DyMn}_x\text{Ge}_x\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_{6-x}$ -Zusammensetzung: $x = 0, 2, 4$ und 6 . Die Pfeile zeigen Intensitäten von Fremdphasen an: Bei DyFe_6Al_6 kubisches AlFe und bei DyMn_6Ge_6 kubisches Germanium (Co-K_α -Strahlung).

5.1.4.2 Magnetisierung von DyFe_6Al_6

In der Reihe der tetragonalen $\text{RFe}_y\text{Al}_{12-y}$ -Verbindungen (R steht für ein Seltenerdelement) steigt die magnetische Kopplung mit steigendem Eisenanteil. Bei geringem Eisenanteil ($y < 5$) treten unabhängige Ordnungen des Seltenerd- und des Eisenuntergitters auf, was bei tiefen Temperaturen zu modulierten magnetischen Strukturen führt (siehe z.B. Rečko et al. 2004, Brommer und Duong 2003, Paixão et al. 2000). Die Verbindung DyFe_6Al_6 (I4/mmm, Raumgruppe 139) kristallisiert bei der Rascherstarrung in einem von CeMn_4Al_8 abgeleiteten Typ. Die Dysprosiumatome besetzen den 2a- (0; 0; 0), die Eisenatome den 8f- ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$), die Aluminiumatome den 8i- (0,657; 0; 0) Platz und der 8j- (0,718; 0,5; 0) Platz ist statistisch von Eisen und Aluminium besetzt (siehe z.B. Felner 1980). Bei RFe_6Al_6 -Verbindungen (R = Tb, Ho, Er), wie sie Schäfer et al. (1998a) mittels Neutronenstreuung untersuchten, wurde eine ferrimagnetische Ordnung mit einer leichten Richtung entlang der a-Achse bestimmt.

Abbildung 5.31 zeigt in der obersten Reihe das Röntgenbeugungsbild des hier präparierten DyFe_6Al_6 -Bandes nach der Wärmebehandlung, in dem auch ein Reflex der kubischen AlFe -Phase (CsCl-Typ, Raumgruppe 221) zu sehen ist, die als Verunreinigung in der

Größenordnung von 3 gew% auftritt. Die Curietemperatur T_C (ermittelt durch $M(T)$ -Messungen bei 0,01 T) von DyFe_6Al_6 liegt vor der Wärmebehandlung bei 310 K und steigt danach auf 340 K an (der Unterschied ist auch in Abbildung 5.32 in Messungen bei 0,1 T zu sehen). T_C der wärmebehandelten Probe entspricht dem Wert von 340 K, den Schäfer et al. (1998b) für RFe_6Al_6 ($\text{R} = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) ermittelt haben. Die Übereinstimmung der Curietemperaturen bei Verbindungen mit verschiedenen Seltenerdelementen ist ein Beleg dafür, dass diese nicht ausschlaggebend für die magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur ist, sondern dass hier das Eisen die weitreichende magnetische Ordnung ermöglicht. Die Ergebnisse temperaturabhängiger Magnetisierungsmessungen der Probe vor und nach der Wärmebehandlung bei konstantem Feld werden in Abbildung 5.32 dargestellt. Ein ähnlicher Temperaturverlauf der Magnetisierung wurde auch von Felner et al. (1981) gefunden. Dieser Verlauf der $M(T)$ -Kurve legt nahe, dass es durch die Wärmebehandlung zu einer kristallographischen Ordnung im Eisenuntergitter kommt, die die Erhöhung der Übergangstemperatur bewirkt. Diese erhöhte Ordnung ist im Röntgenbeugungsbild nicht erkennbar. Die Unabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von der Wärmebehandlung bei Temperaturen unter 250 K zeigt sich auch in der Messung der spezifischen Wärme c_p , die vor und nach der Wärmebehandlung denselben Verlauf aufweist. In der Ableitung dc_p/dT werden zwei lokale Maxima deutlich (Abbildung 5.33): Eines bei 225 K und ein zweites bei 55 K. Diese Temperaturen lassen sich bei Berücksichtigung des angelegten Magnetfeldes in den $M(T)$ -Kurven (wie z.B. in Abbildung 5.32) wieder finden: So zeigt die Magnetisierung die höchsten Werte in einem breiten Maximum bei 250 K, das sich durch den Maximalwert der Magnetisierung eines ferrimagnetischen Gitters (wie Felner et al. 1981 vorschlagen) erklären lassen könnte. Bei tiefen Temperaturen mündet die Magnetisierung in einen konstanten Wert, der kleiner als bei Raumtemperatur ist. Dies stimmt mit den Ergebnissen aus feldabhängigen Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen überein, die ein Verschwinden der spontanen Magnetisierung M_S für $T < 40$ K ergeben. Die temperaturabhängigen Magnetisierungsmessungen geben einen Hinweis auf einen zweiten magnetischen Übergang bei Temperaturen rund um 50 K zusätzlich zum ferrimagnetischen bei T_C . Eine Änderung der magnetischen Ordnung wird schon von Zarek et al. (1994) bei 130 K beschrieben: In dieser Veröffentlichung wurde eine Anisotropie vom Typ „leichte Richtung“ für $130 \text{ K} < T < 316 \text{ K}$ festgestellt, während für $T < 130 \text{ K}$ ein spinglas-ähnliches Verhalten beobachtet wird. Ein anderes Modell zur Beschreibung des magnetischen Verhaltens liefern Felner et al. (1981) in dem sie von drei magnetischen Untergittern ausgehen: das Dysprosiumuntergitter, eines von Eisen am 8j-Platz und eines am 8f-Platz,

wobei die Ordnung innerhalb der einzelnen Gitter ferromagnetisch ist mit Ausnahme des 8f-Gitters, in dem eine gekantete antiferromagnetische Ordnung dominiert. Untereinander koppeln die Eisenuntergitter ferromagnetisch und antiferromagnetisch zum schweren Seltenerdelement Dysprosium. Aufbauend auf diesem kollinearen Modell wurden die magnetischen Momente an den einzelnen Gitterplätzen aus den dortigen Mössbaueruntersuchungen herangezogen, um die Magnetisierung als Funktion der Temperatur zu berechnen. Im Zuge dieses Modells ergibt sich eine Kompensationstemperatur für die Magnetisierung, bei der diese verschwindet. Jedoch zeigt sich in diesem kollinearen Modell eine größer werdende Differenz zwischen den Messergebnissen und den Modellrechnungen unterhalb von ca. 50 K.

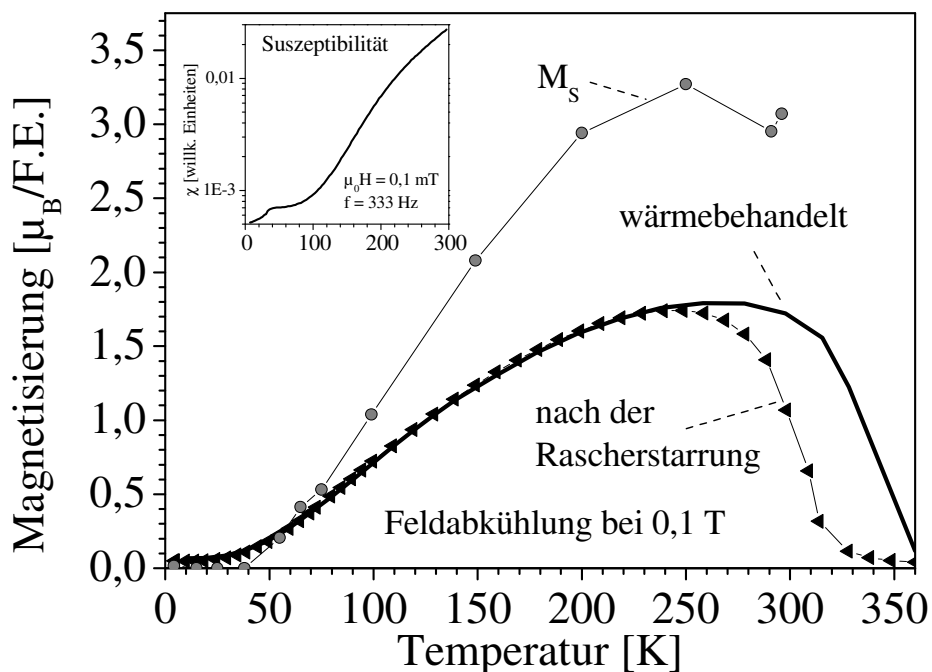


Abbildung 5.32: Magnetisierung von DyFe_6Al_6 bei Feldabkühlung bei 0,1 T vor und nach der Wärmebehandlung sowie die spontane Magnetisierung M_S der wärmebehandelten Probe. Das kleinere Diagramm zeigt die Wechselfeldsuszeptibilität.

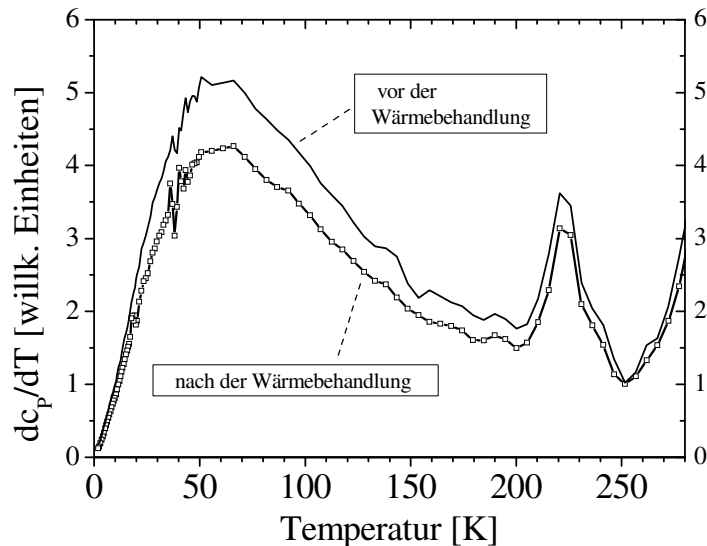


Abbildung 5.33: Ableitung der spezifischen Wärme c_p von DyFe_6Al_6 vor und nach der Wärmebehandlung bei 800°C 14h.

Die Aufklärung der magnetischen Ordnung bei tiefer Temperatur ist die Voraussetzung zur Erklärung des feldinduzierten Übergangs. Um die Änderung der magnetischen Struktur im Tieftemperaturbereich zu untersuchen, wurden Neutronenstreuexperimente von W. Schäfer und W. Jens am Forschungszentrum Jülich bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die benutzte Neutronenwellenlänge lag bei $0,10959\text{ nm}$, die Schrittweite $\Delta 2\theta$ bei $0,1^\circ$ und das Messintervall zwischen 3° und 89° . Die Anpassung und damit die Auswertung der Neutronenstreudaten erfolgte mittels Rietveldanalyse mit dem Software-Programm FULLPROF (Rodriguez-Carvajal 1993). Aus der Raumtemperaturmessung konnten die Kristallparameter $a = 0,8635(2)\text{ nm}$ und $c = 0,5020(2)\text{ nm}$ bestimmt werden. Neutronenstreuexperimente erlauben es, eine periodische magnetische Ordnung nachzuweisen. Bei magnetischen Strukturen, die eine andere Periodizität als das Kristallgitter haben, würden neben den kristallographischen zusätzliche magnetische Intensitäten auftreten. Bei den Messungen an DyFe_6Al_6 -Pulver konnten zu den kristallographischen keine zusätzlichen magnetischen Reflexe beobachtet werden. Den Einfluss der magnetischen Ordnung auf das Neutronenstreubild zeigt Abbildung 5.34 beispielhaft für eine Intensität eines Reflexes. Die Intensitäten magnetischer Reflexe sind im magnetisch geordneten Bereich proportional zum magnetischen Streufaktor, der wiederum zum magnetischen Moment der Ionen proportional ist. Der mit der Temperatur kleiner werdende Untergrund kann mit dem Verschwinden des paramagnetischen (kurzreichweitigen) Anteils erklärt werden, der zu diffuser Streuung führt. Bei der Anpassung des magnetischen Modells wurde angenommen, dass das magnetische Eisengitter antiparallel zum Dysprosiumgitter in der a -Richtung ordnet.

In Abbildung 5.35 ist diese Anpassung an eine Messung bei 4 K gezeigt. Da die Kristall- und die ferrimagnetische Struktur die gleichen Einheitszellen haben, sind die Positionen der Reflexe gleich, was zu der oben erwähnten Erhöhung der Intensitäten aufgrund der Erhöhung der magnetischen Momente an den Dysprosium- bzw. Eisenplätzen führt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Periodenlänge eines weiteren magnetischen Gitters so groß ist, dass dessen Reflexe in den Flanken der breiten Linien verschwinden. In Tabelle 3 sind die magnetischen Momente, die sich aus der Anpassung bei verschiedenen Temperaturen ergeben, angeführt. Die magnetischen Momente des Eisens und des Dysprosiums steigen mit sinkender Temperatur. Der Tieftemperaturwert der Dysprosiummagnetisierung stimmt mit dem des freien Dy^{3+} -Ions von $10,3 \mu_B$ überein. Der große Fehler in den ermittelten magnetischen Momenten bei hohen Temperaturen kann auf die Nähe zur Übergangstemperatur zurückgeführt werden. Aufgrund des großen Fehlers kann für das Gesamtmoment keine Aussage über das Temperaturverhalten gemacht werden. Ein Vergleich mit der spontanen Magnetisierung (siehe Abbildung 5.32) zeigt, dass M_s bis 220 K innerhalb der Fehlerbalken der Neutronenstreuergebnisse liegt. Unterhalb von 220 K ist M_s kleiner als das lokale Gesamtmoment.

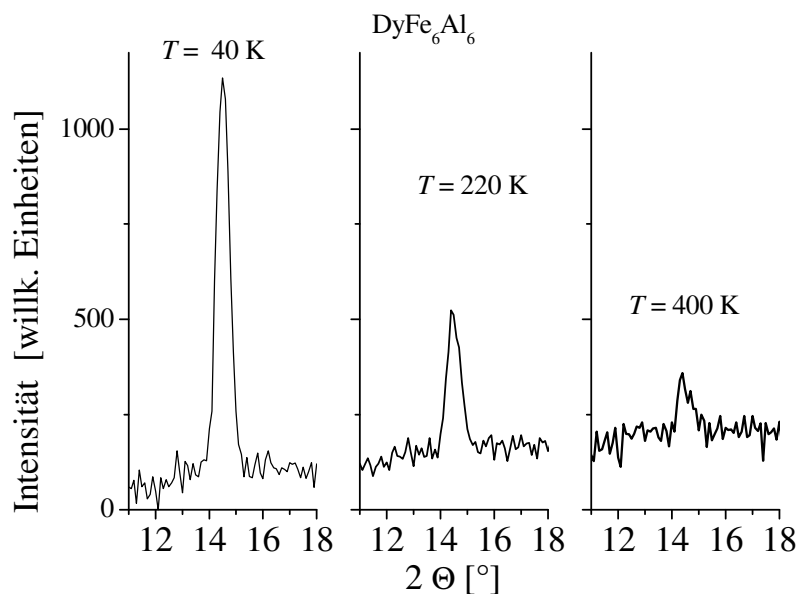


Abbildung 5.34: Neutronenstreubild der Intensität des (200)- und (101)-Reflexes (die bei $2\Theta \approx 14,5^\circ$ zusammenfallen) von wärmebehandeltem DyFe_6Al_6 -Pulver bei verschiedenen Temperaturen ($T_C = 340 \text{ K}$).

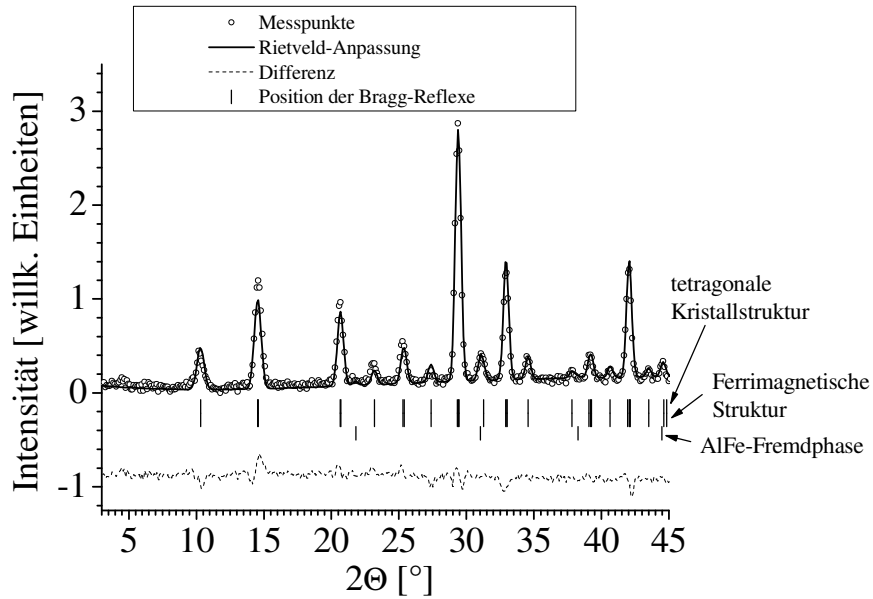


Abbildung 5.35: Neutronenbeugungsbild von wärmebehandeltem DyFe_6Al_6 bei 4 K.

Tabelle 3: Magnetische Momente unter Zugrundelegung einer ferrimagnetischen Struktur bestehend aus Dysprosium- und Eisenuntergitter in a-Richtung. Als Vergleich sind die Werte der spontanen Magnetisierung (ermittelt aus Hochfeldmessungen, siehe unten) angeführt.

Temperatur [K]	Dy 2a [μ_B/Atom]	Fe 8f / 8j [μ_B/Atom]	Gesamtmoment [$\mu_B/\text{F.E.}$]	Spontane Magnetisierung M_S [$\mu_B/\text{F.E.}$]
293	-2,2 (9)	1,6 (7)	7 (5)	3,0
220	-5,3 (6)	1,8 (5)	5 (4)	3,1
150	-6,9 (5)	2,4 (4)	7 (3)	2,1
40	-11,3 (4)	2,6 (3)	4 (2)	0
4	-10,7 (4)	2,8 (3)	6 (2)	0

Um die magnetische Ordnung allein im Eisenuntergitter zu bestimmen, wurden durch Prof. J.-M. Grenéche (Universität von Le Mans) Mössbaueruntersuchungen an dem Pulver durchgeführt. Als Strahlungsquelle diente dabei ^{57}Co mit der die Resonanzexperimente am Übergang des ^{57}Fe durchgeführt werden können. Die Hyperfeinstruktur kann durch mehrere magnetische Komponenten mit Hyperfeinfeldern zwischen 7 und 17 T bei 77 K sowie zwischen 4 und 11 T bei 300 K beschrieben werden. Diese Verteilungen hängen von den verschiedenen atomaren Umgebungen für das Eisenion ab. Zusätzlich konnte ein

paramagnetischer Anteil gefunden werden, der mit sinkender Temperatur abnimmt, aber bei 77 K noch auftritt, was eine paramagnetische Unordnung an manchen Eisenpositionen anzeigt. Das mittlere Hyperfeinfeld wurde aus der Verteilung von Hyperfeinfeldern bestimmt (Abbildung 5.36). Aus den Mössbauerdaten ergibt sich eine Curietemperatur von 340 bis 345 K. Es zeigt sich die Zunahme der magnetischen Ordnung bis in den Tieftemperaturbereich. Der Unterschied zwischen der spontanen Magnetisierung und der mit lokalen Messmethoden bestimmten Magnetisierung deutet auf eine nicht kollineare Ordnung im Tieftemperaturbereich hin. Die lokalen Messungen zeigen, dass zwar magnetische Momente vorhanden sind, sich diese makroskopisch aber im Tieftemperaturbereich $T \leq 40$ K auslöschen, was durch eine rein kollineare Kopplung zwischen den Untergittern nicht erreicht werden kann. Zum einen könnte eine antiferromagnetische Kopplung mit großer Periodenlänge innerhalb der Untergitter das verschwindende makroskopische Moment erklären. Zum anderen könnte die allmähliche Ordnung von magnetischen Eisenmomenten bei tiefen Temperaturen ausschlaggebend für die Zerstörung der ferrimagnetischen Hochtemperaturphase sein. Beide Effekte können zu einer Auslöschung des Gesamtmoments im Tieftemperaturbereich führen, konnten aber aus den bisher gezeigten Messungen nicht nachgewiesen werden.

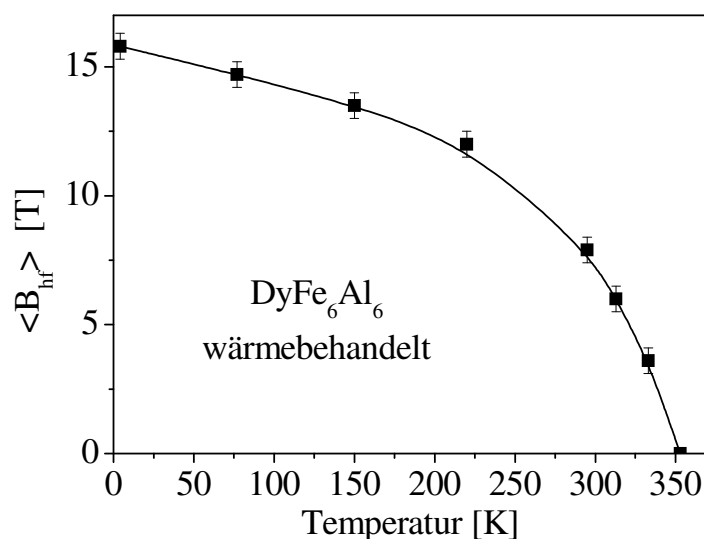


Abbildung 5.36: Mittleres Hyperfeinfeld $\langle B_{hf} \rangle$ in Abhängigkeit von der Temperatur der wärmebehandelten DyFe_6Al_6 -Probe. Als γ -Strahlungsquelle diente ^{57}Co .

Bei den Magnetisierungsmessungen in hohen Feldern bis 47 T konnte hier ein erhöhter Anstieg der Magnetisierung in einem engen Feldbereich festgestellt werden (Abbildung 5.37). Dieser feldinduzierte Übergang wurde bei den bisherigen Untersuchungen der magnetischen

Eigenschaften von DyFe_6Al_6 (z.B. Nowik et al. 1980, Felner et al. 1981, Chelkowska et al. 1988, Jelonek et al. 1990, Zarek et al. 1994) nicht gefunden. Das angelegte Feld reichte nicht aus, um das Material magnetisch zu sättigen.

Das Übergangsfeld wird durch das Maximum der differentiellen Suszeptibilität ($\chi_{\text{diff}} = \partial M / \partial H$) bestimmt. Da polykristallines, nicht texturiertes Material untersucht wurde, wird über die Orientierung vieler Kristallite gemittelt. Der Übergang ist deshalb breit. Das Übergangsfeld ist für das steigende und das fallende Feld verschieden groß. Das Auftreten einer Hysterese ist bei einem Übergang erster Ordnung (FOMP, vergleiche Abschnitt 5.1) zu erwarten. Dieser Übergang ist auf eine feldinduzierte Spinumorientierung zurückzuführen. Das gemittelte kritische Feld für den Übergang liegt unterhalb von 100 K zwischen 20 und 40 T, wobei die Übergangsfelder mit sinkender Temperatur abnehmen (Abbildung 5.38).

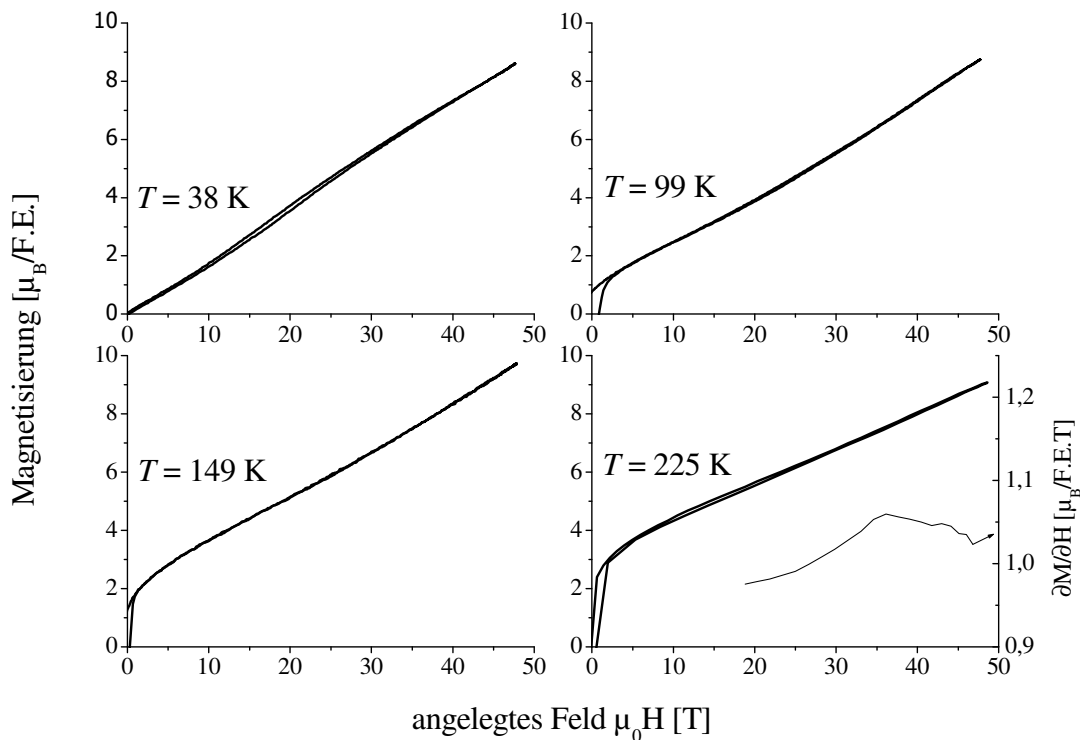


Abbildung 5.37: Erster Quadrant der Magnetisierungskurve von wärmebehandeltem DyFe_6Al_6 in Form polykristalliner Bänder bei verschiedenen Temperaturen. Die gestrichelte Linie bei $T = 99 \text{ K}$ dient zur besseren Sichtbarkeit des Übergangs. Bei 225 K ist zusätzlich χ_{diff} aufgetragen, um auch dort das Übergangsfeld zu verdeutlichen.

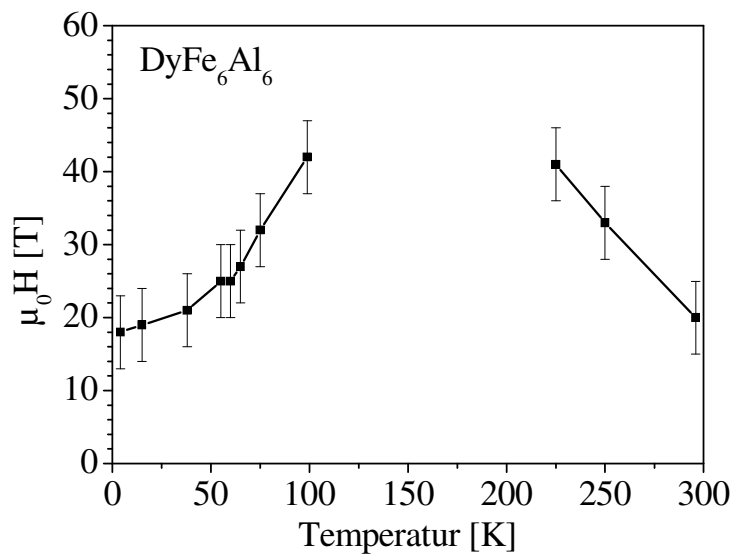


Abbildung 5.38: Übergangsfeld von DyFe_6Al_6 . Die Höhe der Fehlerbalken ergibt sich durch den breiten Übergangsbereich.

Auch in der Verbindung GdFe_6Al_6 wurde von Duong et al. (2001) ein feldinduzierter Übergang bei 4,2 K gefunden. Dieser wird dort mit einem induzierten magnetischen Moment des Eisens am 8j-Platz begründet. Dieser Platz ist nur halb und ungeordnet von Eisenionen besetzt und besitzt aufgrund des großen Abstands zu anderen Eisenionen im Nullfeld nur ein kleines magnetisches Moment. Im Unterschied zu DyFe_6Al_6 hat GdFe_6Al_6 keine merkliche magnetische Anisotropie, wohl aber eine spontane Magnetisierung. Aus Abbildung 5.38 ist ersichtlich, dass es neben dem Übergangsfeld für $T \leq 100$ K auch einen Bereich $T \geq 225$ K gibt, in dem ein feldinduzierter Übergang zu erkennen ist. Bei dazwischen liegenden Temperaturen konnte kein Übergangsfeld bestimmt werden. Beim Anlegen höherer Felder als 50 T zwischen 100 und 200 K wäre mit großer Wahrscheinlichkeit der Übergang bei höheren Feldern zu beobachten. Die gegensätzlichen Temperaturabhängigkeiten beider Übergangsfelder zeigen, dass unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen. Der feldinduzierte Übergang bei hohen Temperaturen könnte durch einen Spinflip-Übergang zu einer gekanteten antiferromagnetischen Anordnung der Dysprosium- und Eisenuntergitter verursacht werden.

Der feldinduzierte Übergang für $T \leq 100$ K ist weder mit der antiferromagnetischen Kopplung zwischen Dysprosium und Eisen noch mit der Anisotropie von Dysprosium verbunden, da die Temperaturabhängigkeit des Übergangsfeldes diesem Mechanismen widerspricht und auch für GdFe_6Al_6 (Duong et al. 2001) ein Übergang gefunden wurde. Mit dem von Duong et al.

(2001) vorgeschlagenen Modell eines erhöhten feldinduzierten Eisenmoments am 8j-Platz könnte der Übergang und dessen Temperaturverhalten erklärt werden. Das Fehlen der magnetischen Sättigung im gesamten untersuchten Temperaturbereich in Feldern bis 47 T verdeutlicht die starke effektive antiferromagnetische Kopplung.

5.1.4.3 Magnetisierung von $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$

Einen ersten Schritt in Richtung DyMn_6Ge_6 bildet in DyFe_6Al_6 die teilweise Substitution von Eisen und Aluminium mit Mangan und Germanium. Dadurch ändern sich vor allem die magnetischen Eigenschaften. Nach der Zusammenstellung der Messergebnisse folgt die Diskussion der Ergebnisse in Hinblick auf die zugrunde liegenden Mechanismen.

Die Herstellung der Probe erfolgte wie in Abschnitt 5.1.4.1 angeführt. Wie DyFe_6Al_6 kristallisiert auch $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ in der tetragonalen raumzentrierten Struktur. In Abbildung 5.39 sind Röntgenbeugungsbilder von Bändern vor und nach der Wärmebehandlung gezeigt. Die Anordnung von Eisen und Aluminium im Gitter vom CeMn_4Al_8 -Typ während der Wärmebehandlung lässt weniger Platz für Mangan und Germanium, was zur Bildung von Fremdphasen führen kann. Die Fremdphasen können aufgrund der Röntgenintensitäten als DyFe_5Al_7 , AlFe , MnAl und Mn_5Ge_3 identifiziert werden. Die Kristallparameter der tetragonalen Matrix liegen nach der Wärmebehandlung bei $a = 0,865(1)$ nm und $c = 0,502(1)$ nm, was einer Volumenvergrößerung gegenüber DyFe_6Al_6 von 0,4% entspricht. Aus der Messung der Suszeptibilität ergibt sich eine Curietemperatur von 264 K. Auch bei 10 K ist ein lokales Maximum in der Suszeptibilität erkennbar. Die hier ebenfalls auftretende Erhöhung der Curietemperatur nach der Wärmebehandlung wurde bei DyFe_6Al_6 mit der Umordnung der Fe/Al-Atome zwischen den drei für das Übergangsmetall zur Verfügung stehenden Gitterplätzen erklärt, was auch in diesem Fall angenommen werden kann. Die Curietemperatur ist gegenüber dem Wert von DyFe_6Al_6 um 76 K geringer. Grund dafür ist die Verringerung des Eisenanteils und die damit verbundene Schwächung der weitreichenden Kopplung. Wie DyFe_6Al_6 , so zeigt auch $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ eine Reduktion der Magnetisierung bei tiefer Temperatur, wie in Abbildung 5.40 zu sehen ist. Die $M(T)$ -Kurven zeigen einen glatten Verlauf, der anzeigt, dass der Einfluss der Fremdphasen auf das Magnetisierungsverhalten vernachlässigt werden kann. Im Temperaturverlauf der Magnetisierung (Abbildung 5.40) ist die negative Magnetisierung bei tiefen Temperaturen ($T < 63$ K) nach der Feldabkühlung bei 0,01 T auffällig. Bei $M(T)$ -Messungen mit steigendem angelegten Feld wird die Magnetisierungskurve in den positiven Bereich verschoben, dennoch liegt die Magnetisierung nach der Feldabkühlung für $T < 63$ K unterhalb jener nach der Abkühlung im Nullfeld. Dieses Verhalten ist ungewöhnlich, da ein Magnetisierungszustand,

der dem Feld entgegengesetzt ist, einer höheren Energie und damit einem Ungleichgewichtszustand entspricht.

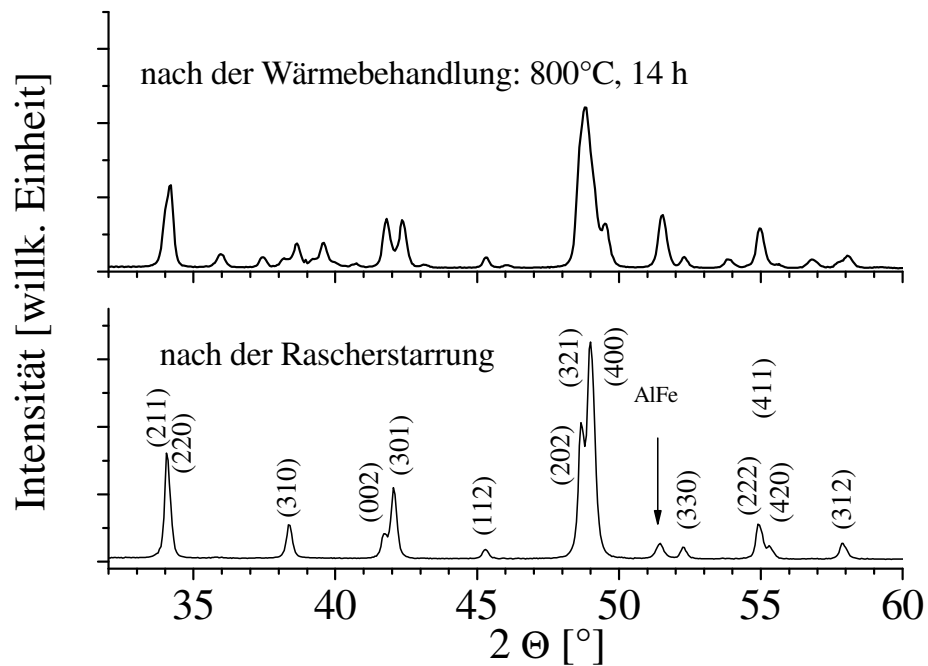


Abbildung 5.39: Röntgenbeugungsdiagramm von DyMnGeFe₅Al₅ vor und nach der Wärmebehandlung. Die angeführten Indizes entsprechen der tetragonalen Kristallstruktur vom CeMn₄Al₈-Typ (Co-K_α-Strahlung).

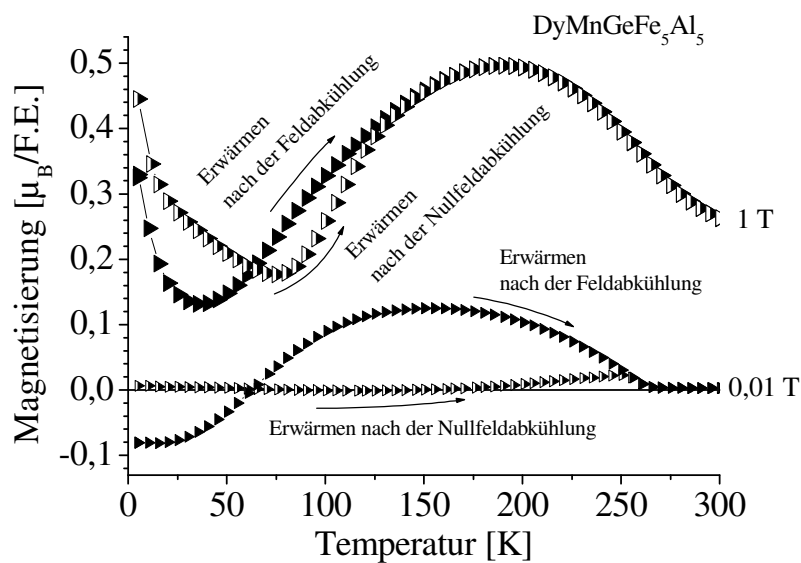


Abbildung 5.40: Temperaturverlauf der Magnetisierung von wärmebehandeltem DyMnGeFe₅Al₅ bei 0,01 und bei 1 T nach Nullfeld- und nach Feldabkühlung.

Im Folgenden wird der Einfluss des angelegten Feldes auf den Magnetisierungszustand untersucht. Bei Betrachtung der Magnetisierung der wärmebehandelten $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ -Probe in hohen Feldern (Abbildung 5.41) wird ersichtlich, dass keine Sättigung im Feld bis 40 T erreicht werden kann und dass auch kein feldinduzierter Übergang in der Magnetisierung auftritt. Der lineare Anstieg der Magnetisierung zeigt die antiferromagnetische Kopplung an. Die spontane Magnetisierung M_s wurde durch die lineare Extrapolation der Magnetisierung zum Nullfeld hin bestimmt.

Der in Abbildung 5.42 gezeigte Temperaturverlauf von M_s mit einer Nullstelle bei 60 K ist charakteristisch für einen Kompensationspunkt bei magnetischen Systemen mit zwei antiparallel zueinander liegenden Untergittern mit unterschiedlich großer Magnetisierung. Ihre unterschiedliche Temperaturabhängigkeit führt bei der Kompensationstemperatur zur Auslöschung der Gesamtmagnetisierung. Der erneute Anstieg der spontanen Magnetisierung unterhalb von 60 K unterscheidet den Magnetisierungsverlauf dieser Zusammensetzung von jener von DyFe_6Al_6 (vgl. Abbildung 5.32).

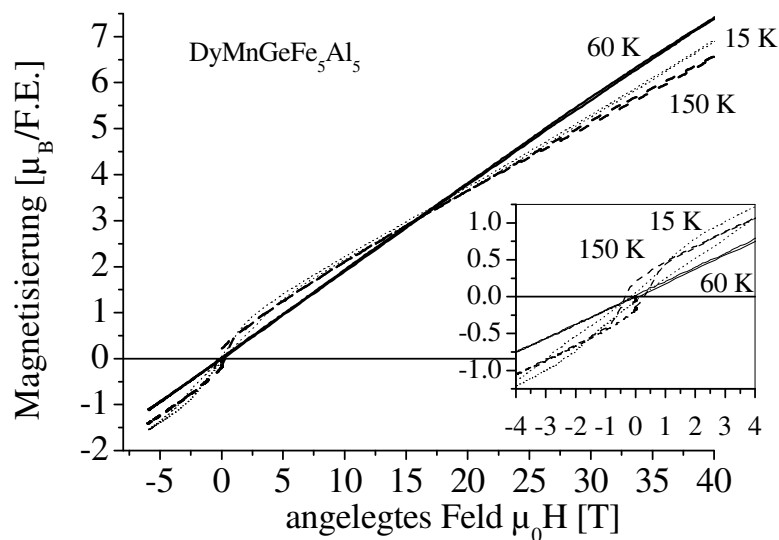


Abbildung 5.41: Magnetisierungskurven von wärmebehandeltem $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ im Feld bis 40 T bei verschiedenen Temperaturen. Das eingefügte Diagramm zeigt eine Vergrößerung der Messung im Bereich kleiner Felder.

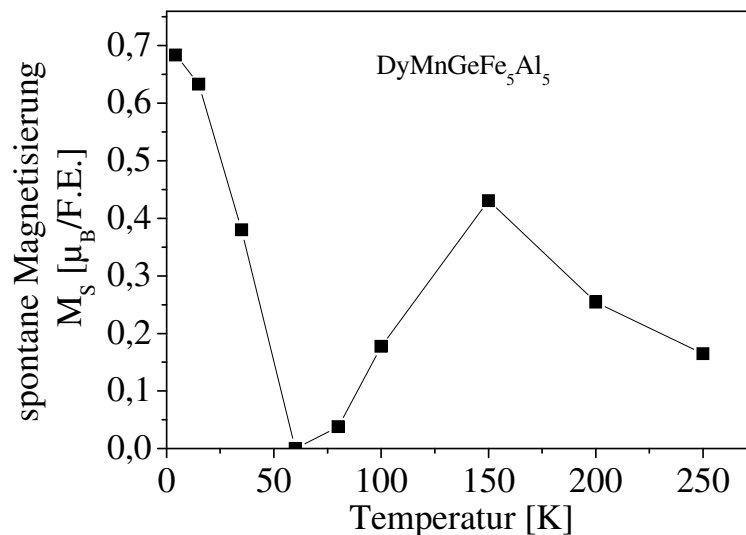


Abbildung 5.42: Spontane Magnetisierung M_S von wärmebehandeltem $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ als Funktion der Temperatur.

Das magnetische Verhalten von $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ ähnelt dem von DyFe_5Al_7 (Felner et al. 1983), das auch eine negative Magnetisierung nach der Feldabkühlung, eine lineare Magnetisierungskurve $M(H)$ sowie eine im Vergleich zu DyFe_6Al_6 verminderte Curietemperatur (ca. 230 K für DyFe_5Al_7) aufweist. Die Kompensationstemperatur für DyFe_5Al_7 liegt bei 93 K. Felner et al. (1983) begründen das magnetische Verhalten dort mit dem gleichen magnetischen Modell wie für DyFe_6Al_6 (Felner et al. 1981). Legt man im einfachsten Fall zwei magnetische Untergitter mit antiparalleler Kopplung als Erklärungsmodell für das Magnetisierungsverhalten von $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ zugrunde und nimmt an, dass die Magnetisierung eines Untergitters mit abnehmender Temperatur schwächer steigt als die des anderen Untergitters, so kommt es bei der Kompensationstemperatur zur gegenseitigen Auslöschung des Moments. Wird die Probe im Magnetfeld abgekühlt, dann ist in diesem Fall die magnetische Anisotropie stark genug, um ein Umklappen der Magnetisierungsrichtung in die Feldrichtung zu verhindern. Deshalb wird für $T < 63$ K eine negative Magnetisierung beibehalten. Die Stärke der Anisotropie wird durch folgendes Ergebnis deutlich: Wenn nach der Feldabkühlung bei 0,1 T von Raumtemperatur auf 10 K ein Feld von 9 T angelegt und dann wieder ausgeschaltet wird, so ist die Remanenz nach dieser magnetischen Vorgeschichte noch immer negativ.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Substitution mit Mangan und Germanium das tetragonale Gitter von DyFe_6Al_6 geringfügig aufgeweitet wird. Die Reduktion der Curietemperatur auf 264 K ist auf den verminderten Eisengehalt in der Verbindung zurückzuführen. Das Mangan ändert die Größen der magnetischen Kopplung, wie sich im

Unterschied der Ordnungs- und Kompensationstemperatur zu DyFe_5Al_7 zeigt. Wie bei DyFe_5Al_7 (Felner et al. 1983), führt die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit zweier magnetischer Untergitter auch in $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ zur negativen Magnetisierung, zu einer Kompensationstemperatur (63 K) und zu einem Maximum in der Magnetisierung (bei ca. 150 K). Der lineare Verlauf der Hochfeldmagnetisierung bis 40 T macht die antiferromagnetische Kopplung deutlich. Da der Eisenanteil am 8j-Platz gegenüber DyFe_6Al_6 geringer ist, wird der feldinduzierte Übergang hier nicht beobachtet.

5.1.4.4 Herstellung und Magnetisierung von DyMn_6Ge_6

DyMn_6Ge_6 kristallisiert laut Venturini et al. (1992) im hexagonalen HfFe_6Ge_6 -Typ (P6/mmm, Raumgruppe 191). Bei der hier angewandten Präparationsmethode (vgl. Abschnitt 5.1.4.1) tritt die Verbindung direkt nach der Rascherstarrung in einer anderen hexagonalen Phase vom (ungeordneten) TbCu_7 -Typ (Buschow und van der Goot 1971) auf, die hier metastabil ist. Deshalb wird hier zu Beginn die Änderung der Kristallstruktur durch die Wärmebehandlung dargestellt und im Anschluss auf die magnetischen Eigenschaften eingegangen.

Der TbCu_7 -Typ unterscheidet sich vom HfFe_6Ge_6 -Typ durch die Halbierung der c-Achse und im Fehlen einer Manganschicht (Abbildung 5.43). Der Verlauf der strukturellen Phasenumwandlung lässt sich an den Ergebnissen der Differentialthermoanalyse (DTA) und den Röntgenbeugungsbildern bei unterschiedlicher Wärmebehandlung (Abbildung 5.44 und Abbildung 5.45) erkennen. Das große endotherme Maximum bei ca. 900°C entspricht dem Schmelzpunkt. Die lokalen Extremstellen im Wärmefluss bei 630°C und 750°C könnten durch Umwandlungen der auftretenden Fremdphasen verursacht sein. Dass diese Umwandlungstemperaturen nicht mit den gebildeten Phasen bei längerer Wärmebehandlung nahe dieser Temperatur (Abbildung 5.45) übereinstimmen, kann auf die unterschiedliche Geschwindigkeit und Dauer der Wärmebehandlung zurückgeführt werden.

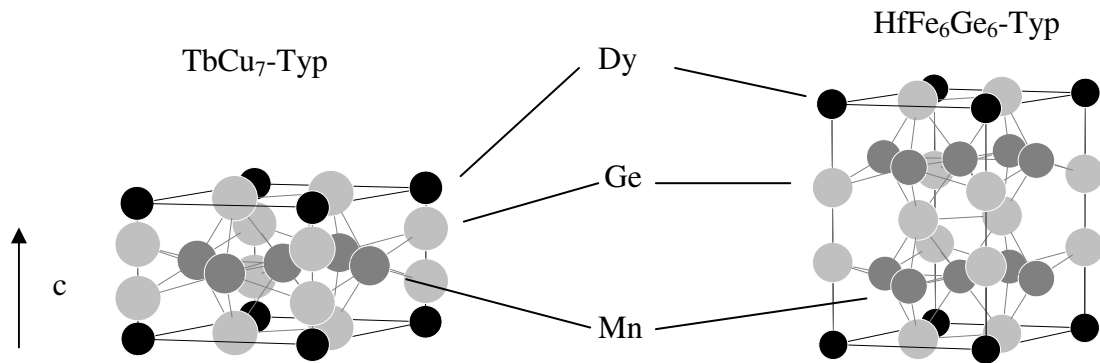


Abbildung 5.43: Elementarzellen der hexagonalen Kristallstrukturen der DyMn_6Ge_6 -Proben. Links sieht man die Kristallstruktur vom TbCu_7 -Typ (nach der Rascherstarrung: $a = 0,522$ nm, $c = 0,408$ nm), rechts den HfFe_6Ge_6 -Typ (tritt nach der Wärmebehandlung auf: $a = 0,522$ nm, $c = 0,815$ nm).

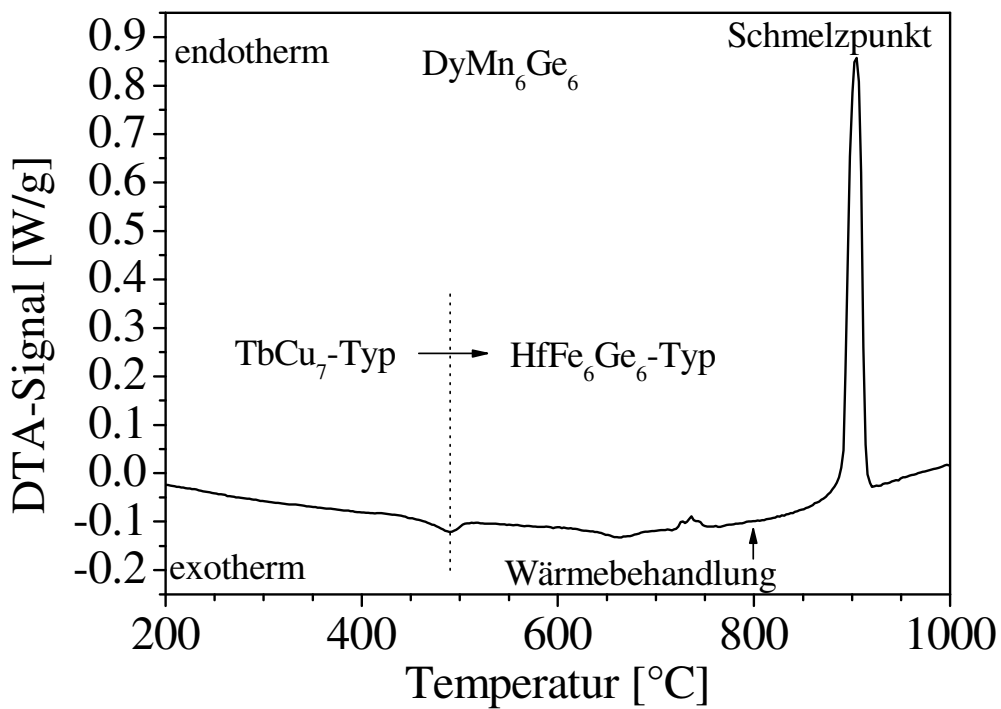


Abbildung 5.44: DTA-Ergebnis an der rascherstarrten DyMn_6Ge_6 -Probe mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K/min. Die senkrechte punktierte Linie kennzeichnet die Übergangstemperatur von rund 500°C , bei der sich DyMn_6Ge_6 vom TbCu_7 - zum HfFe_6Ge_6 -Kristalltyp umwandelt.

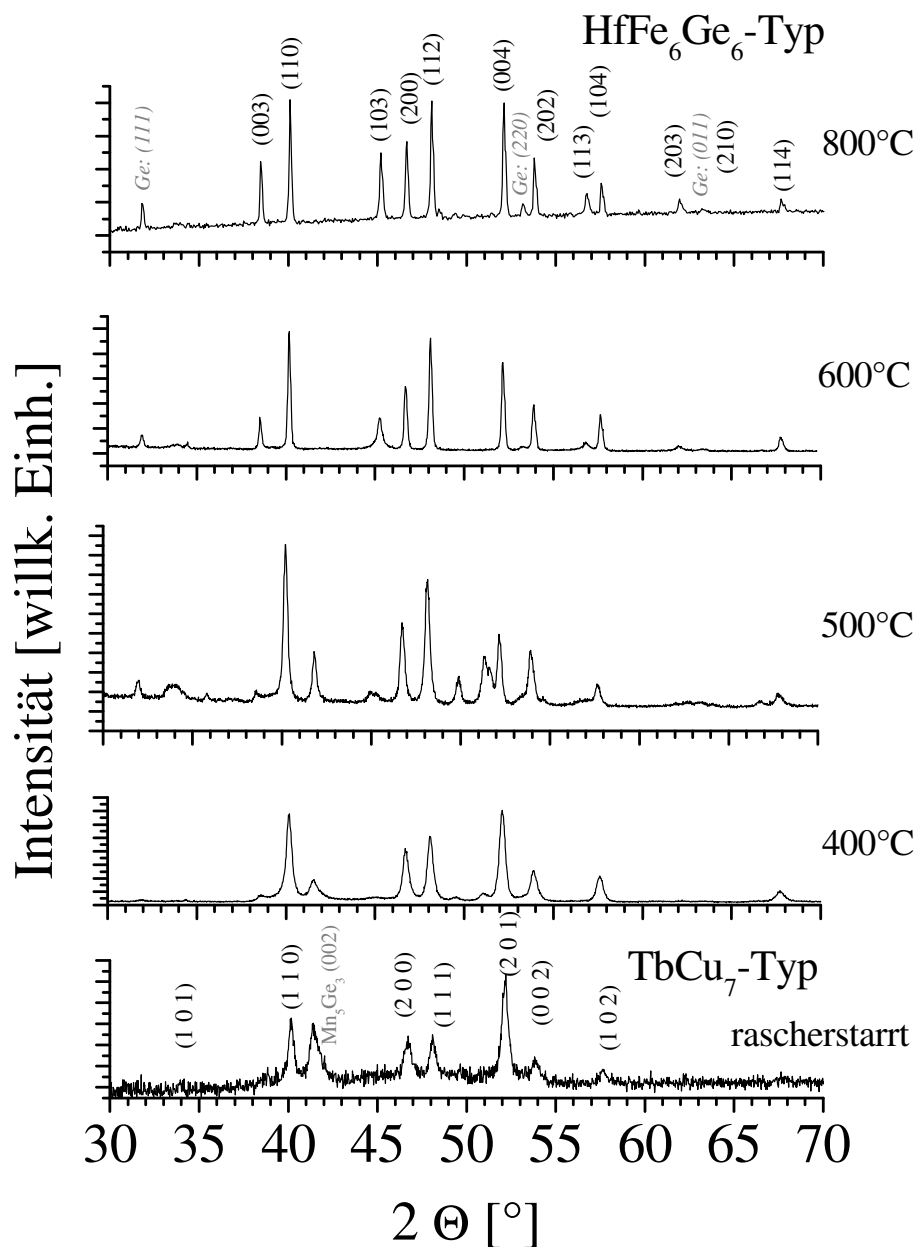


Abbildung 5.45: Röntgenbeugungsbilder von DyMn₆Ge₆ nach Wärmebehandlungen bei verschiedenen Temperaturen (jeweils 14 Stunden lang) ausgehend von der rascherstarten Probe. Die Indizes bezeichnen die Intensitäten der Reflexe der verschiedenen Kristalltypen. Der graue Text bezeichnet Intensitäten von Fremdphasen. Bei der Messung wurde Co-K _{α} -Strahlung verwendet.

Die Röntgenbeugungsbilder (Abbildung 5.45) zeigen, dass der HfFe₆Ge₆-Typ schon zu einem kleinen Anteil nach der Wärmebehandlung bei 400°C auftritt ((003)-Spitze bei 38,5°) und sein Phasenanteil mit der Temperatur der Wärmebehandlung steigt. Bei 500°C bildet sich eine Mischung aus DyMn₆Ge₆ vom TbCu₇-Typ, dem HfFe₆Ge₆-Typ, hexagonalem Mn₅Ge₃ und kubischem Germanium. Nach der Wärmebehandlung bei 600°C ist der Anteil der

Fremdphasen bis auf Germanium verschwunden und die Intensitäten der Kristallstruktur vom HfFe_6Ge_6 -Typ sind erkennbar. Nach der Wärmebehandlung bei 800°C ist eine Verschmälerung der Spitzen zu sehen, was durch Kornwachstum hervorgerufen werden könnte.

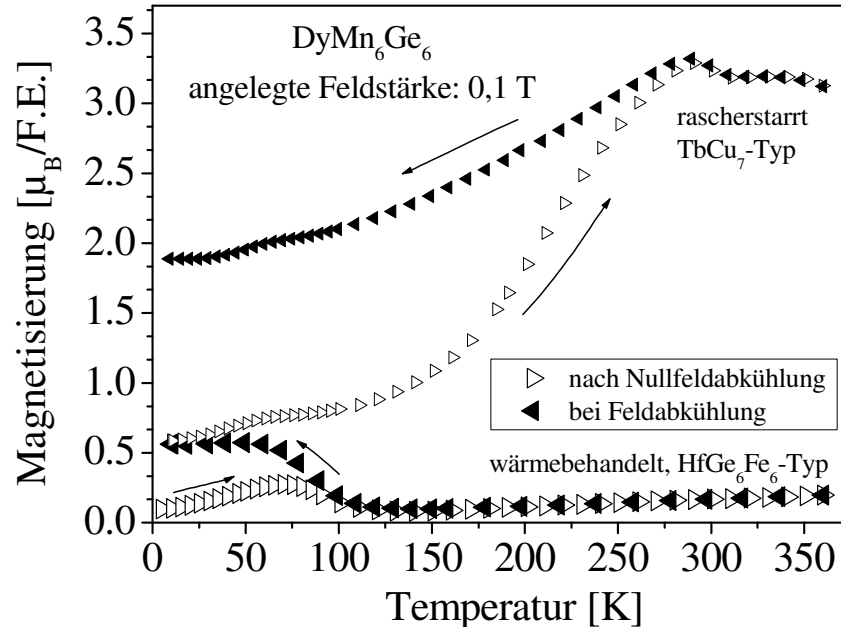


Abbildung 5.46: Magnetisierung von DyMn_6Ge_6 (vor (TbCu_7 -Typ) und nach (HfFe_6Ge_6 -Typ) der Wärmebehandlung bei 800°C für 14 Stunden) im Feld von 0,1 T bei der Feldabkühlung (volle Dreiecke) sowie der Erwärmung nach einer Nullfeldabkühlung (offene Dreiecke). Die Pfeile zeigen den Temperaturverlauf an.

Abbildung 5.46 zeigt das Temperaturverhalten der Magnetisierung der Probe im TbCu_7 - und im HfFe_6Ge_6 -Typ. Das Maximum der Magnetisierung der rascherstarten Probe bei Raumtemperatur stammt von der Curietemperatur der ferromagnetischen Fremdphase Mn_5Ge_3 ($T_C \approx 300 \text{ K}$). Die Reduktion der Magnetisierung nach der Wärmebehandlung lässt sich auf die verstärkte antiferromagnetische Kopplung zwischen Dysprosium und Mangan im HfFe_6Ge_6 -Typ zurückführen, da dort das Mn/Dy -Verhältnis in der Elementarzelle größer als im TbCu_7 -Typ ist. Die Ordnungstemperatur des wärmebehandelten Materials vom HfFe_6Ge_6 -Typ liegt laut Venturini et al. (1992) bei 423 K , wobei die Kopplung zwischen den magnetischen Momenten von Dysprosium und Mangan antiferromagnetisch ist. Darüber hinaus wird ein magnetisches Temperaturverhalten beschrieben, das nicht dem Curie-Weiss-Gesetz folgt (Abbildung 5.46). Eine Untersuchung der magnetischen Struktur mittels Neutronenstreuung führten Schobinger-Papamantellos et al. (1994) durch: Dabei konnten sie die magnetische Struktur erklären, indem sie die Magnetisierung einer Einheit bestehend aus

der Dysprosiumschicht und den benachbarten Manganschichten (bei $z = -1/4, 0, 1/4$) zu einem Magnetisierungsvektor zusammenfassten. In dieser Einheit koppeln die Manganmomente antiferromagnetisch zu den Dysprosiummomenten innerhalb einer Ebene senkrecht zur c -Achse (Öffnungswinkel $\phi_c = 90^\circ$). Die resultierende Magnetisierungsrichtung ändert sich von einer Einheit zur darüber liegenden um einen Winkel ϕ_s innerhalb der Ebene senkrecht zur c -Achse, dessen Wert von rund 66° (bei Raumtemperatur) bis ca. 59° (bei tiefen Temperaturen) abnimmt. Die gefundenen Drehwinkel ϕ_s erlauben keine gemeinsame Periodizität mit dem Kristallgitter. Dieser magnetische Zustand wird dort als einfacher Spiralzustand bezeichnet. Solch eine helimagnetische Struktur entsteht, wenn die Kopplungskonstanten der magnetischen Einheit zur nächsten und übernächsten Schicht ein unterschiedliches Vorzeichen haben. Für $T < 100$ K tritt zusätzlich dazu eine Magnetisierung entlang eines Kegels mit einem Winkel $\phi_c < 90^\circ$ auf (Schobinger-Papamantellos et al. 1994b). ϕ_c nimmt mit der Temperatur bis 60 K linear ab und ist darunter nahezu konstant bei rund 58° . Dieser Magnetisierungszustand wird als konische ferrimagnetische Spirale bezeichnet. In der $M(T)$ -Messung (Abbildung 5.46) wurde bei DyMn_6Ge_6 im HfFe_6Ge_6 -Typ ein lokales Maximum bei ca. 75 K gefunden. Auch Brabers et al. (1993) haben dieses Maximum bei tiefen Temperaturen (dort bei ca. 60 K) gefunden. In einer weiteren Arbeit über diese Verbindung, die mit Neutronenstreuung und magnetischen Methoden untersucht wurde (Schobinger-Papamantellos et al. 1994), wurde dieses Tieftemperaturverhalten – wie oben beschrieben – mit dem Übergang von der flachen helimagnetischen Spinstruktur zur konischen ferrimagnetischen Spinstruktur erklärt. Die Übereinstimmung der temperaturabhängigen Magnetisierung (Abbildung 5.46) mit den Literaturwerten zeigt, dass auch für das hier hergestellte Material vom HfFe_6Ge_6 -Typ die in der Literatur beschriebene magnetische Ordnung auftritt. Bei Hochfeldmessungen an frei beweglichem DyMn_6Ge_6 -Pulver bei 4,2 K wurde von Schobinger-Papamantellos et al. (1994) eine feldinduzierte Erhöhung der Magnetisierung bei ca. 22 T gefunden. Dieser Übergang wird dort mit dem Aufbrechen der kollinearen antiferromagnetischen Kopplung zwischen dem Mangan- und dem Dysprosiumgitter begründet.

Eigene Messungen an wärmebehandeltem, polykristallinem DyMn_6Ge_6 zeigen ebenfalls den feldinduzierten Übergang. In Abbildung 5.47 ist eine Erhöhung der Steigung der $M(H)$ -Kurve bei niedrigen Temperaturen zu sehen. So steigt die Magnetisierung ab 24 T bei 4,2 K stärker an (bei 100 K ab 32 T). Der Übergang erfolgt von der gefächerten Magnetisierungsstruktur zu einer ferrimagnetischen Struktur bestehend aus den zwei Magnetisierungen des Dysprosium- und des Manganuntergitters (siehe auch Brabers et al. 1997). Dabei koppeln die beiden

Untergitter antiparallel und werden mit zunehmender Feldstärke zueinander gedreht. Das Übergangsfeld stellt demzufolge das Aufbrechen der ferrimagnetischen Kopplung der oben beschriebenen magnetischen Untereinheit dar und zerstört damit die Fächerstruktur, die durch das angelegte Feld aus der helimagnetischen Struktur resultierte. Der bei tiefen Temperaturen gefundene Öffnungswinkel ϕ_c lässt sich laut Brabers et al. (1997) mit den Einflüssen zweiter und vierter Ordnung der Kristallfeldanisotropie des Dysprosiumuntergitters und der Wechselwirkung der Mangan-Mangan-Kopplung zwischen den magnetischen Untereinheiten erklären. Der Öffnungswinkel kann allgemein durch

$$\sin^2(\phi_c) = -K_1 / 2K_2 \quad (5.11)$$

angegeben werden, wobei K_1 von K_1^{Mn} und K_1^{Dy} gebildet wird und K_2 nur aus einem Dysprosiumanteil besteht (Brabers et al. 1997). Schobinger-Papamantellos et al. (1994b) führen die Temperaturabhängigkeit von ϕ_c auf den dominierenden Wert der effektiven negativen Anisotropiekonstanten K_1 des Manganuntergitters zurück. Unterhalb von 100 K ist die Bedingung für das Auftreten eines magnetischen Kegels ($|K_1| < 2K_2$) erfüllt. Aus dem Temperaturverlauf des Übergangsfeldes (Abbildung 5.48) ist zu erkennen, dass dieses bei tiefen Temperaturen bis ca. 60 K nahezu konstant bei ca. 25 T liegt und bei Temperaturen bis 100 K ansteigt.

Das rechte Diagramm in Abbildung 5.48 zeigt den Einfluss von K_1/K_2 (vgl. Gleichung 5.11) auf die Höhe des Übergangsfeldes. Oberhalb von 100 K kann die starke Änderung des Magnetisierungsanstiegs in Feldern bis 48 T nicht mehr beobachtet werden. Diese Temperatur ist die, ab der die einfache magnetische Spirale in der Ebene senkrecht zur c-Achse liegt. Der steigende Einfluss der Anisotropie des Dysprosiumgitters bei tiefer Temperatur führt oberhalb des Übergangsfeldes zur Ausbildung der gekanteten antiferromagnetischen Struktur. Hochfeldmessungen an GdMn_6Ge_6 (Mulder et al. 1993) weisen keinen feldinduzierten Übergang auf. Dies ist im Vergleich zu DyMn_6Ge_6 auf die Abwesenheit der Anisotropie des Seltenerdelements zurückzuführen.

An DyMn_6Ge_6 wurde hier erstmals der Temperaturverlauf des Übergangsfeldes zur gekanteten antiferromagnetischen Struktur gemessen. Oberhalb von 100 K ist die effektive Anisotropie des Manganuntergitters so stark, dass das angelegte Feld nur den Übergang von der helimagnetischen zu einer Fächerstruktur in der Ebene senkrecht zur c-Achse hervorrufen kann. Wie der Zusammenhang zwischen Übergangsfeld und ϕ_c zeigt, wird die Magnetisierung durch das Feld unterhalb des Übergangs in die c-Richtung gedreht. Beim Übergangsfeld wird

eine gekantete Kopplung der Mangan- und Dysprosiumuntergitter bevorzugt. Dies bestätigt die Vermutung von Schobinger-Papamantellos et al. (1994) eines Spinflop-Übergangs. Die magnetische Anisotropie des Dysprosiumions begünstigt das Auftreten des Übergangs. Im gesamten Temperaturbereich kann die antiferromagnetische Kopplung zwischen Mangan- und Dysprosiumgitter in Feldern bis 48 T nicht aufgebrochen werden.

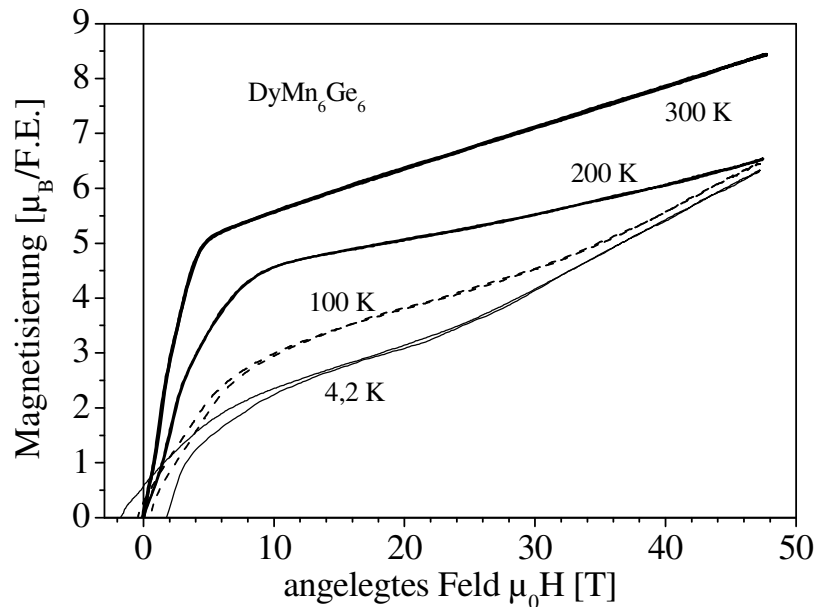


Abbildung 5.47: Magnetisierungskurven von DyMn_6Ge_6 (im HfFe_6Ge_6 -Typ) bei verschiedenen Temperaturen in Feldern bis 48 T.

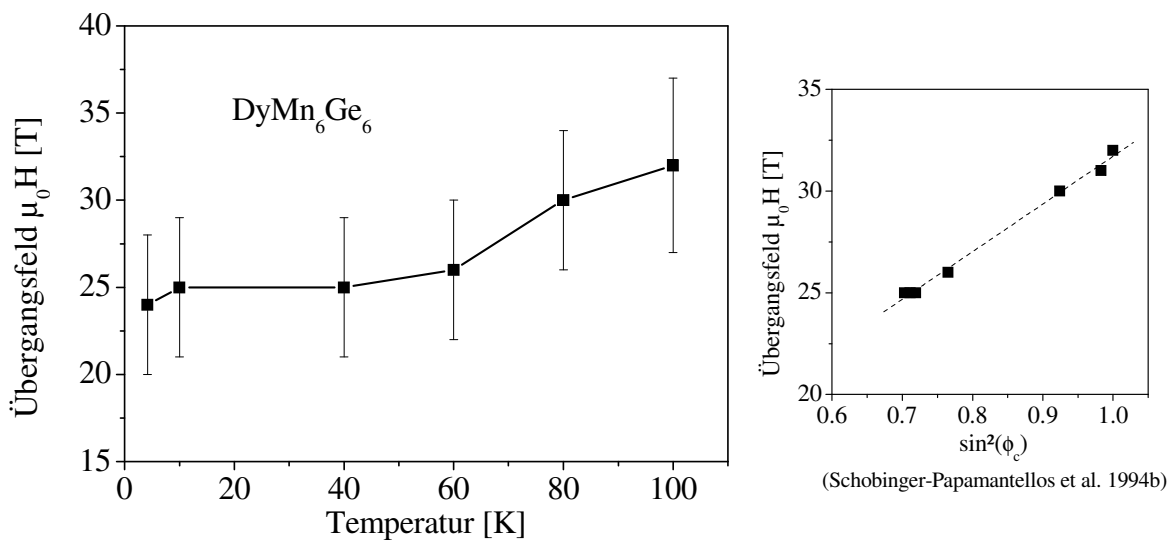


Abbildung 5.48: Übergangsfeld von DyMn_6Ge_6 als Funktion der Temperatur. Die Fehlerbalken ergeben sich aufgrund der Breite des Übergangs. Das Bild rechts zeigt das Übergangsfeld als Funktion von $\sin^2(\phi_c)$; (ϕ_c wurde von Schobinger-Papamantellos et al. 1994b übernommen).

5.2 Schwere-Fermionen-Systeme

Zu Beginn dieses Abschnitts über Untersuchungen an Schwere-Fermionen-Systemen soll eine kurze Erklärung der im Folgenden verwendeten Begriffe zur Beschreibung der Eigenschaften von korrelierten Elektronensystemen gegeben werden. Im Anschluss werden die Ergebnisse der Magnetisierungsmessungen im Impulsfeld der hier untersuchten Systeme CeNi_2Ge_2 , YbRh_2Si_2 und YbIr_2Si_2 vorgestellt. Diese Untersuchungen wurden in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für chemische Physik fester Stoffe in Dresden durchgeführt und die Ergebnisse von CeNi_2Ge_2 in einem gemeinsamen Artikel (Gegenwart et al. 2003) veröffentlicht.

Ladungsträger mit halbzahligen Spin werden schwere Fermionen genannt, wenn sie eine große effektive Masse ($m^* = 10^2\text{-}10^3 \times m_0$ wobei m_0 die Elektronenmasse ist) aufweisen. Verbindungen mit schweren Fermionen werden Schwere-Fermionen-Systeme genannt. Die hohe effektive Masse der Fermionen entsteht bei den hier untersuchten Systemen bei tiefen Temperaturen aufgrund der schwachen Hybridisierung zwischen den 4f- und den Leitungselektronen. Der Sommerfeld-Koeffizient $\gamma (= C(T)/T$, C ... elektronische spezifische Wärme) ist proportional zu m^* und wird als Parameter für Schwere-Fermionen-Systeme verwendet. Zur Beschreibung des Verhaltens von Elektronen, die schwach miteinander wechselwirken, kann bei tiefen Temperaturen die Fermiflüssigkeitstheorie (Landau 1957) herangezogen werden. Das Fermiflüssigkeitsmodell bietet eine korrekte Beschreibung für Parameter eines Metalls unter der Voraussetzung, dass die effektive Elektronenwechselwirkung für $T \rightarrow 0$ temperaturunabhängig wird und nur kurzreichweitig ist (Stewart 2001). In diesem Modell werden die korrelierten Elektronen als schwere Quasiteilchen betrachtet. Für Fermiflüssigkeiten zeigt der Verlauf des elektrischen Widerstands bei tiefen Temperaturen (meist ≤ 1 K) eine quadratische Abhängigkeit von der Temperatur $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ und der Sommerfeld-Koeffizient $\gamma(T)$ wird temperaturunabhängig. Ein Abweichen vom Temperaturverhalten des Widerstands ρ und von γ vom Fermiflüssigkeitsverhalten kann z.B. durch die unmittelbare Nähe des Systems zu einem so genannten quantenkritischen Punkt erreicht werden. Ein quantenkritischer Punkt bezeichnet einen Phasenübergang bei $T = 0$. Er wird durch andere Steuerungsparameter (z.B. Druck, Dotierung, Magnetfeld) als durch die Änderung der Temperatur hervorgerufen. Eine ausführliche Zusammenstellung zum Nicht-Fermiflüssigkeitszustand findet man z.B. bei Stewart (2001). Da ein quantenkritischer Punkt oft zu einem Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten führt, bieten sich zur Untersuchung von Systemen mit Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten jene

an, die in der Nähe eines solchen Punktes liegen. Der quantenkritische Zustand kann aufgrund magnetischer Fluktuationen einen starken Einfluss auf die metallischen Eigenschaften haben. Eine gitterperiodische Anordnung von magnetischen Momenten wird als Kondogitter bezeichnet, wenn Atome mit einem magnetischen Moment als konzentrierte paramagnetische Verunreinigungen in einem Metall auftreten und dabei die für den Magnetismus verantwortlichen Spins unterhalb einer charakteristischen Temperatur (Kondotemperatur, T_K) mit den Spins der Leitungselektronen in Wechselwirkung treten. Diese Kopplung ist antiferromagnetisch und für $T \leq T_K$ verschwindet das lokale magnetische Moment allmählich, indem es in jeder Elementarzelle durch eine Wolke aus Leitungselektronen abgeschirmt wird. Die Kondotemperatur ist proportional zum Austauschintegral zwischen den Spins der 4f- und Leitungselektronen.

In Schwere-Fermionen-Systemen, die eine gitterperiodische Anordnung von magnetischen Momenten (meist aus Ce, Pr, Yb oder U) enthalten, muss neben der Kondo-Wechselwirkung auch die indirekte Austauschkopplung (RKKY-Wechselwirkung), die zu langreichweitiger magnetischer Ordnung führt, berücksichtigt werden. Ob ein paramagnetischer oder langreichweitig geordneter Grundzustand auftritt, hängt dann von der relativen Stärke von Kondo- und RKKY-Wechselwirkung ab (Doniach 1977), die beide vom Austauschintegral zwischen den f- und den Leitungselektronen abhängen. Falls der Kondoeffekt dominiert, liegt ein paramagnetischer Grundzustand vor, in dem die Spins der magnetischen Momente durch die Leitungselektronen abgeschirmt sind. Die dafür charakteristische Kondotemperatur T_K kann z.B. aus Messungen des elektrischen Widerstands bestimmt werden, der im Bereich von T_K einen logarithmischen Anstieg zeigt.

Im Folgenden wird die Unterdrückung des Kondoeffekts mittels externer Magnetfelder behandelt. Übersteigt die Feldenergie den Wert $k_B T_K$, so bricht die Kondoabschirmung zusammen und es kommt zu einer ferromagnetischen Ausrichtung der Momente. Dies ist mit dem Zusammenbruch der itineranten schweren Quasiteilchen verbunden. Oberhalb des charakteristischen Magnetfeldes H^* , das den Kondoeffekt unterdrückt, liegen somit lokalisierte f-Momente vor, die ferromagnetisch polarisiert sind. Bei den hier betrachteten Verbindungen handelt es sich um Schwere-Fermionen-Systeme, die nahe an einem quantenkritischen Punkt liegen. In kleinen Magnetfeldern werden die quantenkritischen Fluktuationen unterdrückt und es liegen dann schwere Quasiteilchen im Fermiflüssigkeitszustand vor. Die Anwendung des genügend hohen Feldes $g\mu_B\mu_0 H^* = k_B T_K$ ($g \dots$ gyromagnetisches Verhältnis) unterdrückt den Kondoeffekt und zerstört so den Schwere-Fermionen-Zustand. Wie sich der feldinduzierte Übergang auf die Magnetisierung

auswirkt, hängt unter Anderem von der magnetischen Anisotropie sowie der Art der magnetischen Fluktuationen unterhalb des Übergangsfeldes ab. Bei starker Anisotropie und gleichzeitiger antiferromagnetischer Ordnung tritt beim Übergangsfeld H^* entlang der magnetisch leichten Richtung ein scharfer metamagnetischer Übergang auf (wie in CeRu_2Si_2 , Flouquet et al. 2002). Dieser scharfe Übergang steht im Gegensatz zum allmählichen Übergang durch Temperaturänderung im Nullfeld.

5.2.1 Unterdrückung des Kondoeffekts in CeNi_2Ge_2

CeNi_2Ge_2 kristallisiert im tetragonalen ThCr_2Si_2 -Typ (I4/mmm, Raumgruppe 139). Knopp et al. (1988) führen an, dass die Messung der Wechselfeldsuszeptibilität keinerlei Anzeichen eines magnetischen oder supraleitenden Übergangs bis zu Temperaturen von 30 mK erkennen lässt. Die Abwesenheit eines magnetischen oder supraleitenden Grundzustands ist selten für Schwere-Fermionen-Systeme. Die c-Achse ist die (para-)magnetisch leichte Richtung. Aus den Messungen der spezifischen Wärme bei angelegtem Magnetfeld und aus Neutronenstreuexperimenten bestimmen Knopp et al. (1988) die Kondotemperatur zu ungefähr 30 K. Die Autoren stellen fest, dass die Eigenschaften von CeNi_2Ge_2 in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes nicht denen einer Fermiflüssigkeit entsprechen. Erst durch ein äußeres – nicht zu hohes – Magnetfeld ($\mu_0 H \geq 2 \text{ T}$) wird ein Fermiflüssigkeitszustand hergestellt. Ausgehend von diesem Zustand kann bei Reduktion des angelegten Magnetfeldes auf die Art des quantenkritischen Punktes geschlossen werden. Gegenwart et al. (1999) berichten, dass das Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten durch den nahen antiferromagnetischen quantenkritischen Punkt verursacht wird.

Um den Kondoeffekt, der in diesem Schwere-Fermionen-System auftritt, zu unterdrücken, werden weit höhere Magnetfelder als 2 T benötigt. Bei Magnetisierungsmessungen bis 50 T fanden Fukuhara et al. (1996) einen metamagnetischen Übergang an frei beweglichem Pulver bei rund 42 T (1,3 K) und bei 42,8 T (4,2 K). Diese Autoren vermuten, dass sich der Übergang vom itineranten zum lokalisierten Zustand in der Richtung der c-Achse vollzieht, da die Suszeptibilität ein breites Maximum in dieser Richtung aufweist, was typisch für den itineranten metamagnetischen Übergang ist (vgl. Wohlfarth und Rhodes 1962).

Zur Bestätigung dieses metamagnetischen Übergangs in Richtung der c-Achse wurde die Magnetisierung der CeNi_2Ge_2 -Probe im Zuge dieser Arbeit im hohen Magnetfeld bestimmt. Da das zur Verfügung stehende sehr reine Material (siehe Gegenwart et al. 1999) im zeitlich veränderlichen Magnetfeld einen zu großen Wirbelstromanteil hat, wurde das Material zu Pulver zermahlen und dieses dann in einem statischen Magnetfeld von 4,8 T in Wachs bei

erhöhter Temperatur ausgerichtet und durch das bei Raumtemperatur erstarrte Wachs fixiert. Temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessungen an dieser Pulverprobe erbrachten eine Übereinstimmung mit den Messergebnissen am Einkristall in Richtung der (magnetisch leichten) c-Achse. In Abbildung 5.49 sind die Ergebnisse der Impulsfeldmagnetisierungsmessung an der ausgerichteten CeNi_2Ge_2 -Pulverprobe dargestellt, wobei ein linearer Anstieg der Magnetisierung bei niedrigen Feldern bis ca. 25 T erkennbar ist. Bei $\mu_0 H = 43$ T ist ein metamagnetischer Übergang sichtbar. Dabei ist die Höhe des Übergangsfeldes temperaturunabhängig, die differentielle Suszeptibilität am Übergang $\chi_{\text{diff}} = \partial M / \partial H$ steigt mit sinkender Temperatur. Dieser Hochfeldübergang ist klar vom quantenkritischen Verhalten, wie es bei kleinen Magnetfeldern < 1 T beobachtet werden kann, separiert und wird auf die Unterdrückung des Schwere-Fermionen-Verhaltens zurückgeführt.

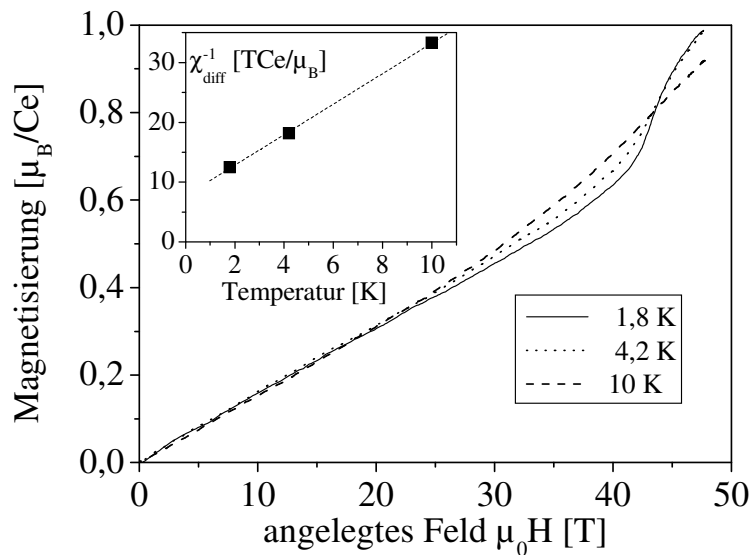


Abbildung 5.49: Magnetisierung der ausgerichteten CeNi_2Ge_2 -Pulverprobe ($H \parallel c$) bei tiefen Temperaturen. Der kleine eingefügte Graph zeigt den Temperaturverlauf der inversen differentiellen Suszeptibilität χ_{diff} am Übergang. Die darin gestrichelt gezeichnete Linie verdeutlicht den linearen Verlauf.

Auch für das Schwere-Fermionen-System CeRu_2Si_2 , das in derselben Kristallstruktur auftritt, wurde bereits ein metamagnetischer Übergang bei $\mu_0 H^* = 7,8$ T festgestellt. Wie Flouquet et al. (2002) beschreiben, handelt es sich hier um einen Übergang von einem Zustand, in dem antiferromagnetische Kopplung dominiert (unterhalb 7,8 T), zu einem ferromagnetisch polarisierten Hochfeldzustand. Für Magnetfelder deutlich größer als 7,8 T zeigen de-Haas-van-Alphen-Experimente (Aoki et al. 1993) eine Fermifläche, die mit jener von LaRu_2Si_2 übereinstimmt. Demnach sind die 4f-Elektronen für Magnetfelder jenseits des metamagnetischen Übergangs lokalisiert und der metamagnetische Übergang beschreibt die

Lokalisierung der 4f-Elektronen und den damit verbundenen Zusammenbruch des Schwere-Fermionen-Zustands aufgrund der feldinduzierten Unterdrückung des Kondoeffekts. In CeRu_2Si_2 folgt χ_{diff} am Übergangsfeld bis zu tiefen Temperaturen von 1 K einem Curie-Weiss-Verhalten $\chi_{\text{diff}} \propto 1/(T-\Theta)$. Eine analoge Beziehung wird auch für die hier untersuchte CeNi_2Ge_2 -Probe (siehe eingefügtes Diagramm in Abbildung 5.49) beobachtet. Ein solches Curie-Weiss-Verhalten mit negativer Weiss-Temperatur ($\Theta < 0$) zeigt dominante antiferromagnetische Wechselwirkungen an. Damit ist wahrscheinlich, dass der metamagnetische Übergang in CeNi_2Ge_2 durch einen zu CeRu_2Si_2 analogen Mechanismus verursacht wird. Allerdings ist der Übergang in CeRu_2Si_2 aufgrund der größeren Anisotropie deutlich schärfer ausgeprägt als in CeNi_2Ge_2 . Das für CeNi_2Ge_2 im Vergleich zu CeRu_2Si_2 erhöhte charakteristische Magnetfeld des Übergangs wird durch die größere Kondotemperatur verursacht.

5.2.2 Unterdrückung des Kondoeffekts in YbRh_2Si_2

YbRh_2Si_2 kristallisiert wie CeNi_2Ge_2 im tetragonalen ThCr_2Si_2 -Typ. Die Kondotemperatur liegt bei ca. 25 K. Wie für CeNi_2Ge_2 wurde auch hier ein Nicht-Fermiflüssigkeitsverhalten, aber hier oberhalb der Ordnungstemperatur einer antiferromagnetisch geordneten Phase, gefunden (Trovarelli et al. 2000). Demnach liegt die Übergangstemperatur zum antiferromagnetischen Zustand bei der im Vergleich zu anderen Schwere-Fermionen-Systemen relativ niedrigen Temperatur von $T_N \approx 65$ mK, wobei T_N durch ein kleines kritisches Feld von 0,06 T auf Null gebracht werden kann. Für größere Magnetfelder wird ein Fermiflüssigkeitszustand mit stark magnetfeldabhängiger Quasiteilchenmasse induziert. Dieser zeichnet sich auch durch ein stark erhöhtes Sommerfeld-Wilson-Verhältnis R_W von Pauli-Suszeptibilität zu spezifischer Wärme ($R_W \approx 20$) aus, das auf dominante ferromagnetische Fluktuationen schließen lässt (Gegenwart et al. 2005), während zum Vergleich für ein freies Elektronengas $R_W = 1$ gilt. Dies ist kompatibel mit ^{29}Si -NMR-Experimenten (Ishida et al. 2002), die zwar für $\mu_0 H = 0,25$ T antiferromagnetische Fluktuationen zeigen, für höhere Magnetfelder liegen jedoch ferromagnetische Fluktuationen vor.

Im Folgenden wird die stark anisotrope Magnetisierung diskutiert. Während entlang der magnetisch schweren Richtung parallel zur c-Achse eine lineare Magnetfeldabhängigkeit bis zu 55 T beobachtet wird (Gegenwart et al. 2003), zeigt $M(H)$ entlang der leichten Richtung in der tetragonalen Ebene ein deutlich nichtlineares Verhalten in Feldern bis 12 T (Tokiwa et al. 2005). Zunächst tritt ein deutlicher Steigungswechsel in der Magnetisierungskurve bei kleinen

Magnetfeldern auf, die die antiferromagnetische Ordnung unterdrücken. Hier beträgt das ausgerichtete Moment jedoch nur $0,1 \mu_B/\text{Yb-Atom}$. Zur vollständigen Ausrichtung der Momente wird ein größeres Magnetfeld benötigt. Die Magnetisierungsmessungen von Tokiwa et al. (2005) zeigen bei einem Feld von ungefähr 9,5 T ein Abknicken vom linearen Verlauf. Druckabhängige Messungen dieser Autoren ergaben, dass dieses charakteristische Magnetfeld H^* zum Kondoeffekt korrespondiert: H^* und T_K zeigen eine analoge Druckabhängigkeit. Dies legt nahe, dass für Magnetfelder größer als H^* die Kondowechselwirkung vollständig unterdrückt und der Schwere-Fermionen-Zustand zerstört ist (Tokiwa et al. 2004). Tatsächlich zeigen sowohl der Koeffizient A des Widerstandsbeitrags $\rho = \rho_0 + AT^2$, als auch der Sommerfeld-Koeffizient γ in ihrer Magnetfeldabhängigkeit eine deutliche Reduktion beim Übergangsfeld H^* .

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Magnetisierung an im Magnetfeld ausgerichtem Pulver bestimmt. Die in Abbildung 5.50 gezeigte Kurve stellt den Verlauf der Magnetisierung im hohen Feld dar. Für Felder oberhalb des Übergangsfeldes nähert sich die Magnetisierung der Sättigung, die für den polarisierten Dublett-Grundzustand von Yb bei ca. $1,2 \mu_B$ erwartet wird (Tokiwa et al. 2005). Dieser Magnetisierungswert wird in einem Feld von 35 T in etwa erreicht. Tokiwa et al. (2005) weisen darauf hin, dass auch oberhalb des Übergangsfeldes Reste der stark korrelierten Elektronen auftreten, wie sie am großen Sommerfeld-Koeffizienten γ von 100 mJ/molK^2 erkennen können. Im Gegensatz zu CeNi_2Ge_2 ist in YbRh_2Si_2 die Unterdrückung des Schwere-Fermionen-Zustands nicht mit einem metamagnetischen Übergang verbunden. Stattdessen zeigt die Magnetisierung eine deutliche Steigungsänderung und in der differentiellen Suszeptibilität wird eine deutliche Reduktion beobachtet. Dies kann damit erklärt werden, dass in YbRh_2Si_2 unterhalb von H^* starke ferromagnetische Fluktuationen dominieren, während in CeNi_2Ge_2 die antiferromagnetischen Fluktuationen am metamagnetischen Übergang unterdrückt werden und das System ferromagnetisch polarisiert wird. Im folgenden Abschnitt werden die Resultate der Magnetisierungsmessungen von YbIr_2Si_2 vorgestellt, das zu YbRh_2Si_2 isostruktuell ist, aber wegen der geringfügig größeren Gitterkonstanten eine erhöhte Kondotemperatur aufweist.

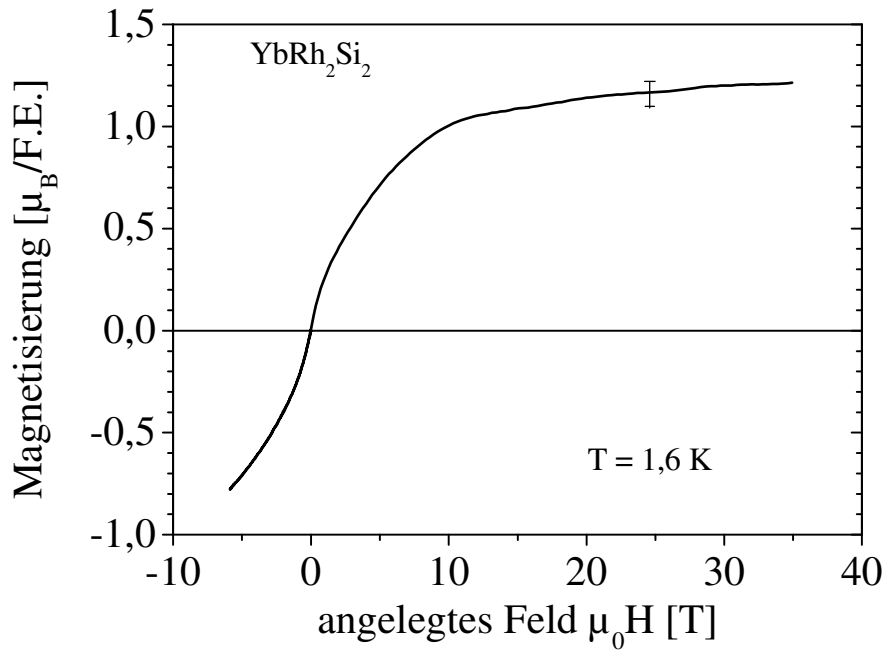


Abbildung 5.50: Magnetisierung von ausgerichtetem YbRh_2Si_2 -Pulver in magnetisch leichter Richtung ($H \perp c$) bei fallender Feldstärke bei 1,6 K. Der senkrechte Balken gibt den Fehler in der Magnetisierungsmessung an.

5.2.3 Unterdrückung des Kondoeffekts in YbIr_2Si_2

Auch YbIr_2Si_2 kristallisiert bei entsprechender Präparation wie die vorangegangenen Verbindungen im tetragonalen ThCr_2Si_2 -Typ. Die ersten Ergebnisse der Eigenschaften dieses Schwere-Fermionen-Systems wurden von Hossain et al. (2005) veröffentlicht: Der Austausch von Rh- mit Ir-Atomen führt zu einer Aufweitung der Elementarzelle um 1,9%. Dies führt, wie für Yb-Systeme erwartet, zu einer Erhöhung der Kondotemperatur auf 40 K. Die magnetischen Eigenschaften von YbIr_2Si_2 ähneln denen von YbRh_2Si_2 . Auch hier ist die c-Achse die magnetisch schwere Richtung und auch hier liegt eine starke magnetische Anisotropie vor. Aufgrund der erhöhten Kondotemperatur ist die magnetische Ordnung in YbIr_2Si_2 vollständig unterdrückt und das System bleibt bis 20 mK paramagnetisch. Da das Einheitszellenvolumen gegenüber dem Rh-System nur gering erhöht ist, sollte ein externer Druck von 2-3 GPa magnetische Ordnung induzieren. Das System ist also jenseits des quantenkritischen Punktes lokalisiert. Hiermit kompatibel tritt für Temperaturen unterhalb von 0,4 K Fermiflüssigkeitsverhalten auf.

So wie bei YbRh_2Si_2 ist auch hier durch ein angelegtes Magnetfeld eine Unterdrückung des Kondo Zustands und damit eine Sättigung der Magnetisierung zu erwarten. Deshalb wurde an ausgerichtetem Pulvermaterial die Magnetisierung im Impulsfeld bestimmt. In Abbildung

5.51 ist der Magnetisierungsverlauf im hohen Feld angegeben. Dabei zeigt sich kein Sättigungsverhalten, aber eine allmähliche Abnahme der differentiellen Suszeptibilität mit steigendem Feld. Aus der Magnetisierungsmessung alleine lässt sich aufgrund des großen Fehlerbalkens nicht eindeutig bestimmen, ob das Übergangsfeld hier höher als 45 T liegt oder ob der Übergang aufgrund des flachen Verlaufs der Kurve nicht erkennbar ist. Sowohl das höhere Übergangsfeld, als auch der flache Verlauf der Magnetisierung sind mit der höheren Kondotemperatur verbunden, welche durch die Volumenaufweitung verursacht wird.

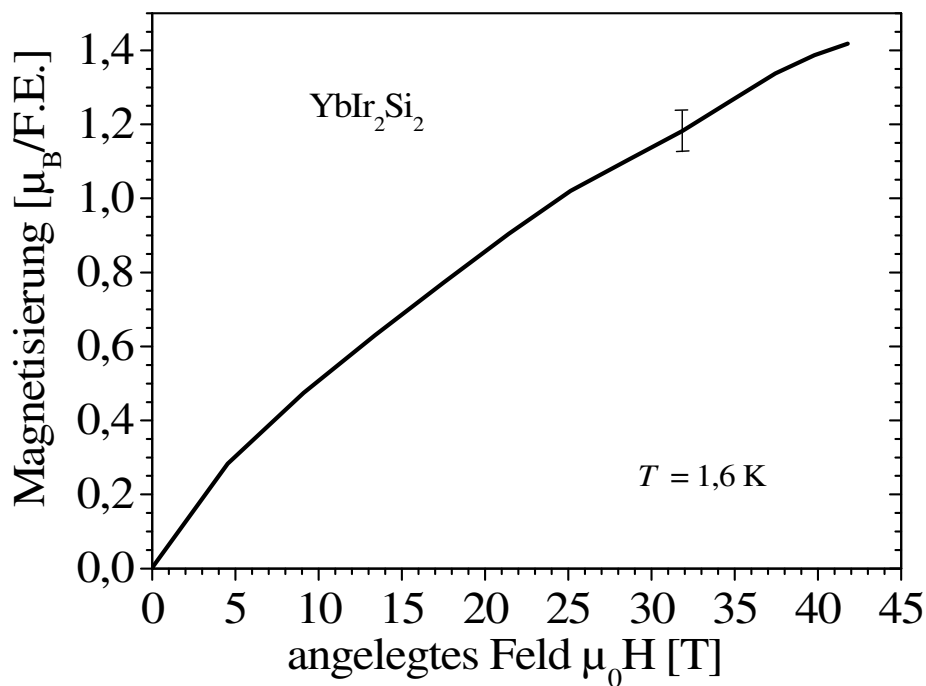


Abbildung 5.51: Magnetisierung von ausgerichtetem YbIr₂Si₂-Pulver bei 1,6 K als Funktion des angelegten Feldes ($H \perp c$). Der senkrechte Balken kennzeichnet den Fehler in der Magnetisierungsmessung.

5.2.4 Hochfeldeigenschaften der Schwere-Fermionen-Systeme

Bei den hier untersuchten Verbindungen wurde die Magnetisierung bei Temperaturen weit unterhalb der jeweiligen Kondotemperatur bestimmt. Der deutlich sichtbare Magnetisierungsübergang in CeNi₂Ge₂ lässt sich auf das Unterdrücken des Kondoeffekts und das Überwinden der antiferromagnetischen Kopplung zurückführen. Zur Bestimmung des Übergangsfeldes aus der Magnetisierung ist es günstig, wie im Falle von CeNi₂Ge₂, einen Übergang von dominant antiferromagnetischen Fluktuationen unterhalb zu ferromagnetischer Polarisierung oberhalb des charakteristischen Feldes zu haben. Bei YbRh₂Si₂ und YbIr₂Si₂

entspricht der feldinduzierte Übergang dem Unterdrücken des Kondoeffekts, was bei YbRh_2Si_2 zu einem Hochfeldverhalten mit geringerer Suszeptibilität führt. In YbIr_2Si_2 ist die Austauschkopplung für den Kondoeffekt so stark, dass die Bestimmung des Übergangsfeldes aus der Magnetisierungsmessung nicht durchgeführt werden konnte. Die für YbIr_2Si_2 erwarteten Effekte des im Vergleich zu YbRh_2Si_2 höheren Übergangsfeldes bzw. des flacheren Magnetisierungsübergangs konnten bestätigt werden.

5.3 Magnetokalorische Werkstoffe

Der magnetokalorische Effekt ist die Eigenschaft magnetischer Materialien sich aufzuwärmen, sobald sie aufmagnetisiert werden und sich abzukühlen, wenn das Magnetfeld reduziert wird. Bei Anwendungen des Effekts für Kühlzwecke sollte die Curietemperatur des Materials in der Nähe der Anwendungstemperatur liegen, da der Effekt dort groß ist. Als Maß für den magnetokalorischen Effekt dienen die adiabatische Temperaturänderung

$$\Delta T_{ad}(T, B_{\max}) = - \int_0^{B_{\max}} \frac{T}{c(T, B)} \left(\frac{\partial m(T, B)}{\partial T} \right)_B dB \quad (5.12)$$

sowie alternativ dazu die isotherme magnetische Entropieänderung

$$\Delta S_M(T, B_{\max}) = \int_0^{B_{\max}} \left(\frac{\partial m(T, B)}{\partial T} \right)_B dB \quad (5.13)$$

(Maxwell Beziehung, siehe z.B. Morrish 1965). Dabei ist B_{\max} die Höhe des angelegten Magnetfeldes, m das magnetische Moment pro Einheitsmasse und c die spezifische Wärmekapazität des Materials. Da $\partial m / \partial T$ im Normalfall negativ ist, ist es üblich, den Betrag $|\Delta S_M|$ als Messgröße anzugeben. Zur Charakterisierung durch $|\Delta S_M|$ ist die Bestimmung der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Magnetisierung notwendig. Für die Bestimmung von ΔT_{ad} ist darüber hinaus die temperatur- und feldabhängige Messung der spezifischen Wärmekapazität erforderlich. Im Folgenden wird $|\Delta S_M|$ als Vergleichsparameter verwendet, der durch Magnetisierungsmessungen leichter zugänglich ist. Als Materialien mit hohem magnetokalorischen Effekt kommen Verbindungen bei Temperaturen nahe der Curietemperatur mit hohem Gesamtdrehimpuls J in Frage (siehe z.B. Shao et al. 1996). Tegusi (2003) gibt als geeignete Substanzen für die Verwendung als magnetische Kühlmaterialien Verbindungen mit Gadolinium sowie $\text{MnFeP}_{1-x}\text{As}_x$ an. Hochreines Gd ($J = 7/2$) hat beispielsweise eine Entropieänderung von $|\Delta S_M| = 11 \text{ J/kgK}$ bei 293 K und $B_{\max} =$

5 T (Dan'kov et al. 1998). Bei der Suche nach anwendbaren Materialien steht neben der Anwendungstemperatur auch eine kostengünstige Elementauswahl im Vordergrund.

Die hier vorgestellten Magnetisierungsmessungen dienen zur Charakterisierung des strukturellen und magnetischen Phasenübergangs in $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Ge}_{2,3}$ (Abschnitt 5.3.1) und bei der Legierung $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ der Bestimmung des magnetokalorischen Effekts im hohen Magnetfeld bis 25 T (Abschnitt 5.3.2).

5.3.1 Phasenübergang in $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Ge}_{2,3}$

$\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Ge}_{2,3}$ gehört zur Gruppe der $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ -Verbindungen, deren simultaner struktureller und magnetischer Übergang sowie die magnetokalorischen Eigenschaften umfassend von Pecharsky und Gschneidner Jr. (2001) und Pecharsky et al. (2003) untersucht wurden: Die Temperatur bei der der größte magnetokalorische Effekt auftritt, ändert sich zwischen 190 K und 300 K je nachdem, welche Zusammensetzung zwischen $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,5}\text{Ge}_{2,5}$ und $\text{GdSi}_{2,1}\text{Ge}_{1,9}$ gewählt wird. Die Änderung der Kristallstruktur kann leicht durch ein Magnetfeld, durch Temperaturänderung oder durch Druck hervorgerufen werden. Dieser Übergang ist mit einem großen magnetokalorischen Effekt verbunden. Bei Temperaturen unterhalb der Curietemperatur sind die $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ -Verbindungen ($0.96 \leq x \leq 2$) orthorhombisch (Sm_5Ge_4 -Typ), während sie für $T > T_C$ monoklin ($\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ -Typ) sind (Pecharsky und Gschneidner Jr. 2001). Der strukturelle Übergang entsteht durch das Aufbrechen von kovalentähnlichen Si-Si, Si-Ge und Ge-Ge-Bindungen (Choe et al. 2000).

Der Einfluss der Probenpräparation von $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Ge}_{2,3}$ auf die magnetokalorischen Eigenschaften wurde am IFW Dresden untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchung (Yan et al. 2004) wurde der unten gezeigte feldinduzierte Phasenübergang im Impulsfeld oberhalb der Curietemperatur ($T_C = 222 \text{ K}$) bestimmt. Die Verbindung wurde durch Schmelzen im Lichtbogenofen aus den Reinelementen (Reinheit: Gd: 99,9 gew%, Si und Ge: 99,999 gew%) hergestellt. Anschließend wurde die Legierung bei 1000°C drei Tage lang homogenisiert und dann auf Raumtemperatur abgeschreckt. Röntgenmessungen an Pulver haben gezeigt, dass das Material einphasig im monoklinen $\text{Gd}_5\text{Si}_2\text{Ge}_2$ -Strukturtyp auftritt. Magnetisierungsmessungen im statischen Magnetfeld (SQUID) zeigen den feldinduzierten Phasenübergang erster Ordnung in der Nähe der magnetischen Ordnungstemperatur durch ein Maximum der differentiellen Suszeptibilität (χ_{diff}) an (hier nicht gezeigt). Aus den Messungen im statischen Feld ergab sich als Maximum für die Änderung der magnetischen Entropie ein Wert von $|\Delta S_M| = 20,7 \text{ J/kgK}$ bei 225 K und einer Feldänderung von 0 auf 5 T. Für $T > T_C$ steigt die Magnetisierung unterhalb des Phasenübergangs bei angelegtem Feld linear an, wie

es für den paramagnetischen Zustand zu erwarten ist. Es wurden im Zuge dieser Arbeit Magnetisierungsmessungen an fixiertem, nicht ausgerichtetem Pulver im Impulsfeld durchgeführt. Erst bei Erreichen des Übergangsfeldes erhöht sich die Steigung der Magnetisierungskurve. Das kritische Feld wird durch das Maximum von χ_{diff} bestimmt. Abbildung 5.52 gibt den Temperaturverlauf des Übergangsfeldes an. Hierbei ist zu sehen, dass der Übergang bei $T > T_C$ durch ein ausreichend hohes Feld induziert werden kann. Die kritischen Felder bei Temperaturen zwischen 230 K und 300 K sind linear von der Temperatur abhängig und weisen eine Steigung von rund 0,3 T/K auf. Bei der Extrapolation des Übergangsfeldes auf Null zeigt sich, dass der Übergang zum ferromagnetischen Zustand beim Abkühlen bei 218 K auftritt, während der Übergang zum paramagnetischen Zustand bei der Erwärmung im Nullfeld bei 222 K stattfindet. Der Unterschied in den Übergangstemperaturen entsteht durch den strukturellen Phasenübergang, der von erster Ordnung ist. Im Feldbereich zwischen den Übergangsfeldern tritt eine heterogene Mischung aus monokliner (paramagnetisch) und orthorhombischer Kristallstruktur (ferromagnetisch) auf (Pecharsky und Gschneidner Jr. 2001). Magnetische Messungen im statischen Feld bis 5 T zeigen für Temperaturen zwischen 225 K und 237 K etwas geringere Übergangsfelder als die Impulsfeldmessung (siehe Yan et al. 2004). Dies lässt sich qualitativ auf die Messbedingungen zurückführen: So herrschen bei Impulsfeldmessungen adiabatische Bedingungen, während bei statischen Messungen isotherme Verhältnisse vorliegen. Es wurde gezeigt, dass der Wert des Übergangsfeldes bis in den Bereich von 24 T (bei 300 K) linear mit der Temperatur ansteigt.

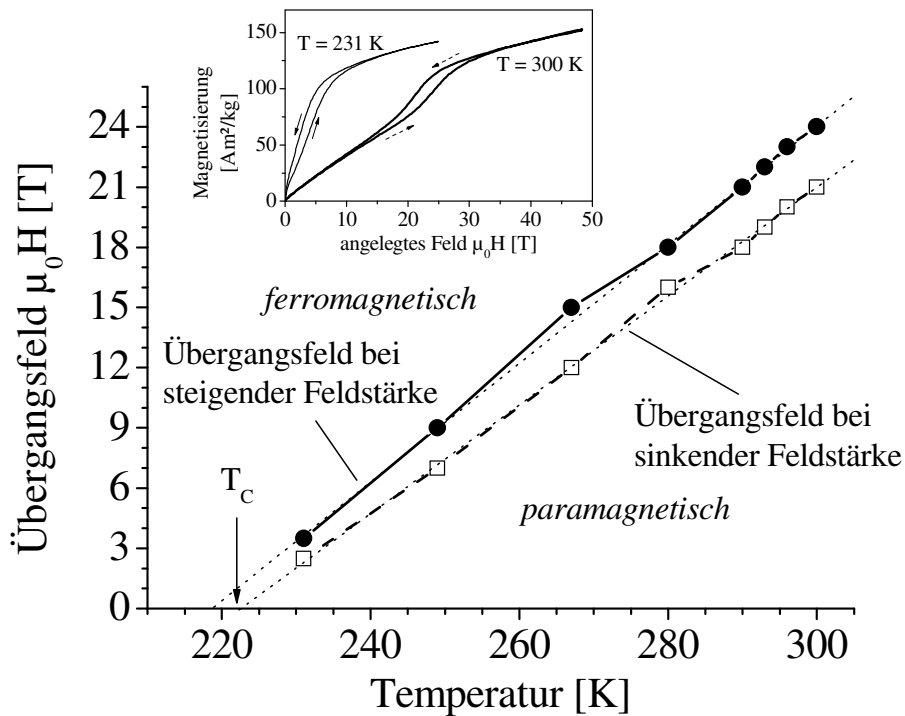


Abbildung 5.52: Übergangsfeld der $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.7}\text{Ge}_{2.3}$ -Pulverprobe bei steigender und fallender Feldstärke. Die gepunkteten Linien stellen lineare Näherungen des Übergangsfeldes zwischen para- und ferromagnetischem Bereich dar. T_C ($= 222$ K) ist die Curietemperatur im Nullfeld. Der eingefügte Graph zeigt die Magnetisierungskurve bei 231 und 300 K.

5.3.2 Entropieänderung von $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$

In $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ trägt der hohe Eisenanteil zum großen magnetokalorischen Effekt bei. Bei diesem Material wurden die hier durchgeführten Impulsfeldmessungen dazu genutzt, die Entropieänderung bis zu hohen Feldern zu bestimmen. Die Ergebnisse wurden gemeinsam mit weiteren Eigenschaften dieser Verbindung veröffentlicht (Mandal et al. 2004).

Das Material wurde durch Lichtbogenschmelzen in Argonatmosphäre hergestellt. Anschließend folgte eine Wärmebehandlung bei 1000°C für eine Woche. Die Röntgenmessungen ergaben als Hauptphase das rhomboedrische Gitter vom $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ ($R\bar{3}m$, Raumgruppe 166). Für die Magnetisierungsmessungen wurde das Material in Form fixierten Pulvers verwendet. Aus der temperaturabhängigen Magnetisierungsmessung im statischen Feld ergibt sich eine Curietemperatur von 276 K. Aus Messungen im statischen Feld ergibt sich für die Entropieänderung $|\Delta S_M|$ ein Maximum bei rund 290 K von $6,5$ J/kgK bei einer Feldänderung von 0 auf 5 T. Der magnetokalorische Effekt in $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ ist zwar kleiner als in $\text{Gd}_5\text{Ge}_{1.7}\text{Si}_{2.3}$, aber die Temperaturabhängigkeit ist hier geringer. Aufgrund des Maximums wurde $|\Delta S_M|$ für Felder bis 25 T bei 290 K im Rahmen dieser Arbeit bestimmt.

Dazu wurden Magnetisierungsmessungen im Impulsfeld bei Temperaturen von 270 bis 300 K in 5 K-Schritten durchgeführt. In Abbildung 5.53 sind einige Magnetisierungskurven aufgetragen. Aus statischen Messungen sowie aus den Impulsfeldmessungen wurde durch Gleichung 5.13 $|\Delta S_M|$ bei 290 K bestimmt (Abbildung 5.54). Der hier erkennbare Unterschied der Entropieänderung $|\Delta S_M|$ lässt sich auf die qualitativ unterschiedlichen Messbedingungen zwischen der statischen (isotherm) und der Messung im Impulsfeld (adiabatisch) zurückführen. Abschließend lässt sich sagen, dass $|\Delta S_M|$ wie erwartet mit steigendem Maximalfeld steigt. Da die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung im hohen Magnetfeld abnimmt, steigt $|\Delta S_M|$ nicht linear an, sondern mit einer niedrigeren Steigung.

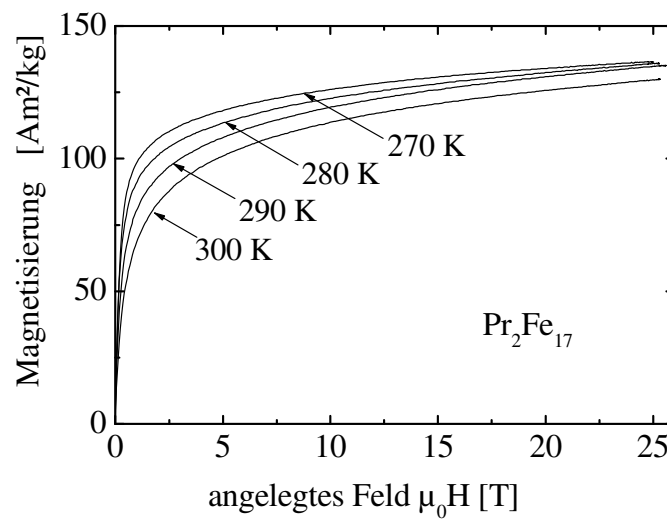


Abbildung 5.53: Magnetisierung von $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ im Impulsfeld bei verschiedenen Temperaturen.

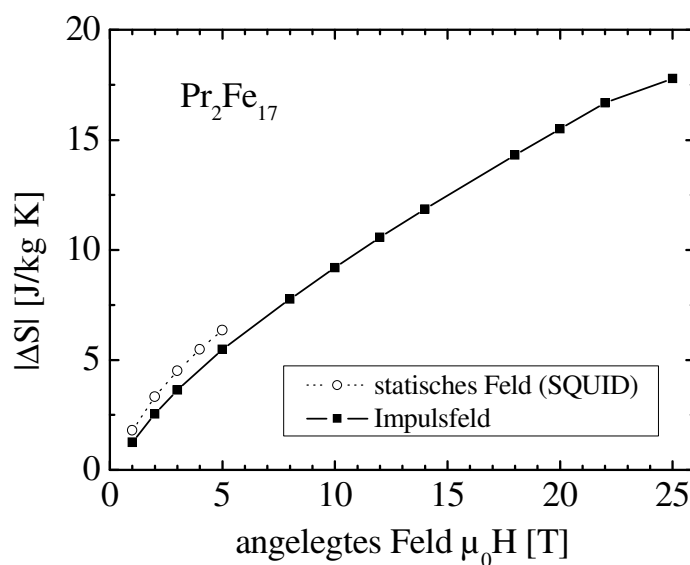


Abbildung 5.54: Isotherme magnetische Entropieänderung von $\text{Pr}_2\text{Fe}_{17}$ bei 290 K bis 25 T (Messung im statischen Feld; Mandal et al. 2004).

5.4 Hochtemperatursupraleiter

Eine wichtige Eigenschaft von Supraleitern ist der verlustfreie Stromtransport innerhalb bestimmter Umgebungsbedingungen. Ein weites Anwendungsfeld ist die Erzeugung hoher statischer Magnetfelder in supraleitenden Spulen. Darüber hinaus werden sie für die präzise Magnetisierungsmessung (SQUID), die magnetische Levitation (z.B. Verges et al. 1998), oder als starke Dauermagnete (z.B. Gruss et al. 1998) verwendet. Übersichtsarbeiten zur Supraleitung und zu supraleitenden Materialien haben unter anderen Weber und Hittmair (1979) und Buckel und Kleiner (2004) verfasst. Grundlegende Informationen zur Supraleitung aus diesen genannten Arbeiten werden zu Beginn dieses Abschnitts zusammengestellt. Supraleiter sind Stoffe, die unterhalb der Sprungtemperatur T_c ein von außen angelegtes Magnetfeld bis zu einem Maximalfeld abschirmen (Meissner-Ochsenfeld-Effekt). Sie verhalten sich wie ideale Diamagnete ($\chi = -1$) und leiten den Strom bis zur kritischen Stromdichte j_c verlustfrei. Ein angelegtes Magnetfeld dringt von außen bis zu einer bestimmten Eindringtiefe ins Material ein. Hochtemperatursupraleiter haben Sprungtemperaturen oberhalb von 77 K. Auch ein angelegtes Magnetfeld H führt beim Erreichen eines kritischen Werts zum normalleitenden, thermodynamisch bedingten Zustand. Dies kann durch das Aufbrechen der für die Supraleitung verantwortlichen Cooper-Paare, bestehend aus zwei Elektronen, beschrieben werden. In einer vereinfachten Darstellung gibt die Kohärenzlänge die Ausdehnung des Cooper-Paars an. Je nach dem Verhalten in äußeren Magnetfeldern kann zwischen Typ-I- und Typ-II-Supraleitern unterschieden werden: Bei Typ-I-Supraleitern bricht die Supraleitung beim kritischen Feld H_c abrupt zusammen, wohingegen der Typ-II-Supraleiter ein Eindringen von magnetischen Flusslinien in sein Inneres erlaubt und dadurch weiterhin einen Teil des äußeren Feldes abschirmen kann. Die Flusslinien bestehen aus einem normalleitenden Kern, durch den Magnetfeldlinien führen, die wiederum von Ringströmen im Material abgeschirmt werden. Für einen Typ-II-Supraleiter gilt, dass der Ginzburg-Landau-Parameter κ , der das Verhältnis zwischen Eindringtiefe und Kohärenzlänge angibt, größer als $2^{-1/2}$ ist. H_{c1} ist das Feld, ab dem Flusslinien in das Material eindringen (Shubnikovphase, Mischzustand). Je nach Material und Defektanordnung bildet sich eine bestimmte Anordnung von Flusslinien aus (Flussliniengitter). Bei $H = H_{c2}$ ($H_{c2} \gg H_{c1}$) wird die Dichte der Flusslinien so groß, dass sich diese überlappen und der Übergang von der Shubnikov- in die normalleitende Phase erfolgt.

Für die Hochtemperatursupraleiter ist neben einer möglichst hohen kritischen Temperatur T_c auch eine hohe kritische Stromdichte für Anwendungszwecke von Bedeutung. j_c verschwindet bei Erreichen des so genannten Irreversibilitätsfeldes ($H_{irr} < H_{c2}$), worauf in

Abschnitt 5.4.1 näher eingegangen wird. Die Bestimmung der Magnetisierung und der damit verbundenen Bestimmung von H_{irr} im hohen Magnetfeld dient sowohl der technologischen Untersuchung, als auch der Charakterisierung des Flussliniengitters.

5.4.1 Irreversibilitätsfeld von $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Die $M(H)$ -Kurve eines Typ-II-Supraleiters steigt in einem kleinen Feld ($H \leq H_{c1}$) steil in negativer Richtung an, wie es einem idealen Diamagneten entspricht. Der irreversible Bereich $H_{c1} < H < H_{irr}$ entsteht durch die Verankerung der ins Material eingedrungenen Flusslinien an Defekten im Supraleiter. Die Bildung eines Feldliniengradienten ermöglicht den verlustfreien Stromtransport. Der Übergang in den reversiblen Bereich der Magnetisierung bei Erreichen von H_{irr} ist gekennzeichnet durch das Verschwinden des Gradienten der Flussliniendichte im Supraleiter. Beim Irreversibilitätsfeld H_{irr} verschwindet daher die kritische Stromdichte. Durch das angelegte Feld $> H_{irr}$ vergrößert sich die Flussliniendichte weiter. Die Temperaturabhängigkeit von H_{irr} kann durch einen Phasenübergang des Flussliniengitters (Fisher 1989) oder alternativ dazu durch thermisch aktiviertes Flusslinienkriechen (Yeshurun und Malozemoff 1988) beschrieben werden. Nach Fisher et al. (1989) konkurrieren für $H > H_{c1}$ thermisches Rauschen und die Unordnung der Verankerungszentren mit der abstoßenden Flusslinienwechselwirkung, die das Rauschen einschränkt. Bei hohen Temperaturen bzw. hohen Feldern (unterhalb von T_c und $H < H_{c2}$) dominiert das thermische Rauschen über die Verankerungskräfte, was die Loslösung der Flusslinien von den Verankerungszentren (Flusslinienflüssigkeit) und so den reversiblen Magnetisierungsbereich erklärt.

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, im Folgenden kurz YBCO genannt, ist ein Typ-II-Hochtemperatursupraleiter mit einer Sprungtemperatur von etwa 90 K, die von δ abhängt. Eine Zusammenstellung der Eigenschaften von YBCO findet sich bei Buckel und Kleiner (2004). Die Kohärenzlänge liegt im nm-Bereich. Das untersuchte Material wurde durch Schmelztexturieren am IFW Dresden in der Arbeitsgruppe von Prof. G. Krabbes (Krabbes et al. 1995) hergestellt. Durch den orthorhombischen kristallinen Aufbau ergibt sich eine hohe Anisotropie der Supraleitung, wobei diese hauptsächlich in den CuO_2 -Ebenen senkrecht zur c-Achse stattfindet. Das gut ausgerichtete Material konnte als massive Probe erzeugt werden, was für Magnetisierungsmessungen wichtig ist, um ein ausreichend großes Signal zu erhalten. Die hier untersuchte Probe ist $1,2 \text{ mm} \times 1,3 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$ groß und hat eine Masse von 8,3 mg. T_c dieser Probe liegt bei 92 K. Die Magnetisierungsmessung im Impulsfeld dient der Bestimmung des Irreversibilitätsfeldes bis zu tiefen Temperaturen.

Das angelegte Feld erzeugt aufgrund der zeitlichen Änderung ein elektrisches Feld im Material, das im Falle der Supraleiter eine Erwärmung der Probe verursacht und damit die kritische Stromdichte beeinflusst. Um die Wärme schnell abzuführen, wurde die ohnehin kleine Probe zusätzlich zwischen Saphirscheiben gelegt, da Saphir ein guter Wärmeleiter ist. Saphir ist ein Isolator und unterbindet die Bildung von Wirbelströmen. Um ein eventuelles Aufheizen der Probe zu überprüfen, wurde die Magnetisierungskurve bei unterschiedlichen Feldänderungsraten bestimmt (Abbildung 5.55). Die beiden Messkurven unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit nicht voneinander, was den Schluss zulässt, dass sich die Probe während der Messung nicht feststellbar erwärmt, und ein Einfluss der Feldänderungsrate auf den Magnetisierungsprozess nicht nachgewiesen werden kann. Trotzdem muss bei der Bestimmung von H_{irr} auf die Feldänderungsrate geachtet werden, da zur Bestimmung des reversiblen Bereichs ein Schwellenwert ΔM zwischen steigendem und fallendem Feld herangezogen werden muss, der einer kritischen Stromdichte entspricht. Dieses Kriterium ist äquivalent zu einem kritischen elektrischen Feld, das proportional zur Feldänderungsrate ist (Fuchs et al. 2001). Um das gleiche Messkriterium wie im statischen Fall anzuwenden, wurde H_{irr} im geeigneten Temperaturbereich mit den statischen Werten in Übereinstimmung gebracht. Eine typische Hysteresekurve bei tiefer Temperatur ist in Abbildung 5.56 gezeigt, in der auch die Bestimmung des Irreversibilitätsfeldes angegeben ist. Die hier gezeigte Hysterese ist aufgrund der kleineren negativen Amplitude des angelegten Feldes (Abschnitt 3) nicht symmetrisch. Die Temperaturabhängigkeit von H_{irr} ist in Abbildung 5.57 dargestellt. Oberhalb von 20 T verläuft $H_{irr}(T)$ nahezu linear, was nicht mit den bereits erwähnten Modellen für den Flusslinienzustand erklärt werden kann (vgl. Fisher 1989, Yeshurun und Malozemoff 1988), die ein Potenzgesetz $H_{irr} \propto T^{1,4}$ voraussagen. In dem Artikel von O'Brien et al. (2000) wurden die Irreversibilitäts- und kritischen Felder mittels Magnetowiderstandsmessungen an dünnen YBCO-Schichten ermittelt. Diese Ergebnisse konnten durch Magnetowiderstandsmessungen an der Impulsfeldanlage des IFW Dresden in Feldern bis 50 T an massiven Proben bestätigt werden (Kozlova 2005). Diese Übereinstimmung ist deshalb überraschend, da durch die höheren kritischen Stromdichten in einer Schicht im Vergleich zu massiven Proben auch ein höheres H_{irr} zu erwarten wäre. Es lässt sich zusammenfassen, dass das Irreversibilitätsfeld von YBCO ($H \parallel c$ -Achse) durch Magnetisierungsmessungen an massiven Proben bis zu tiefen Temperaturen bestimmt werden konnte. Die Messungen im Impulsfeld sind ein Beitrag zur Bestimmung des Phasendiagramms von schmelztexturiertem $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Der lineare Anstieg von $H_{irr}(T)$

oberhalb von 20 T kann durch derzeit verwendete Modelle für das Flussliniengitter nicht beschrieben werden.

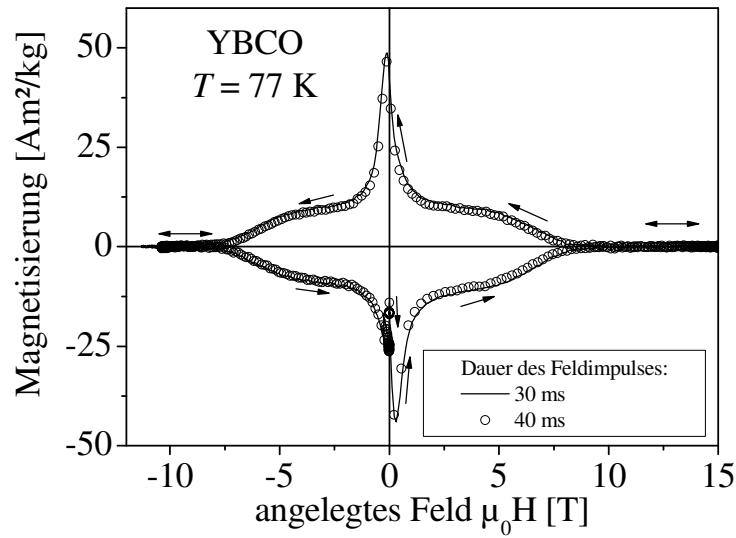


Abbildung 5.55: Magnetisierungskurve von YBCO ($H \parallel c$ -Achse) bei 77 K bei unterschiedlicher Feldänderungsrate.

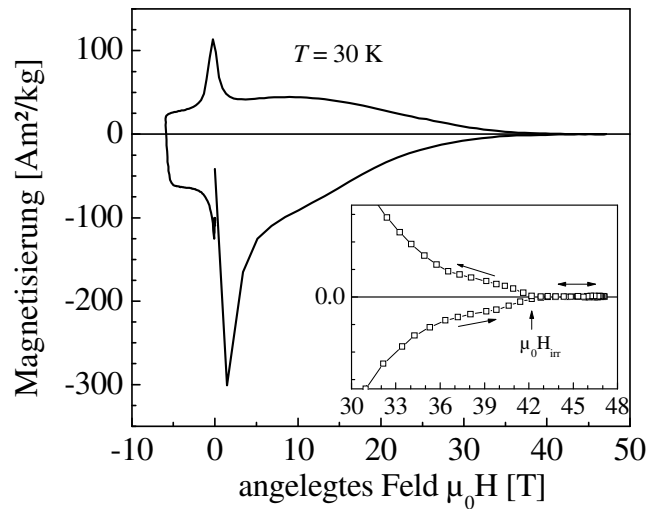


Abbildung 5.56: Hysterese der schmelztexturierten YBa₂Cu₃O_{7-δ}-Probe bei $T = 30 \text{ K}$; ($H \parallel c$ -Achse). Die Vergrößerung des Hochfeldbereichs zeigt die Bestimmung des Irreversibilitätsfeldes. Der senkrechte Pfeil kennzeichnet den Wert für den Übergang zwischen irreversibler und reversibler Magnetisierung.

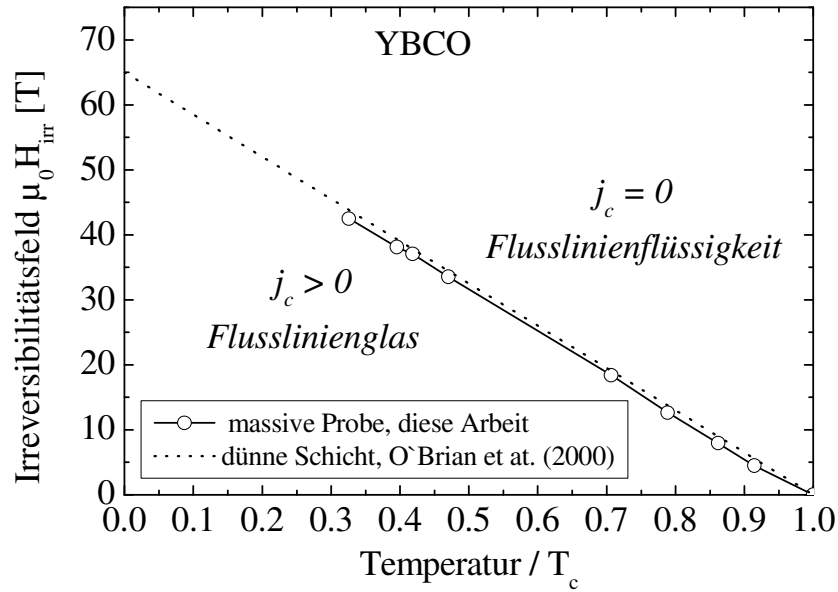


Abbildung 5.57: Irreversibilitätsfeld von YBCO, $H \parallel c$ -Achse. Die gepunktete Linie stellt $H_{irr}(T)$ einer dünnen Schicht dar (O'Brian et al. 2000).

5.4.2 Impulsfeldmagnetisierung von MgB_2

Magnesiumdiborid (MgB_2) ist eine Verbindung, die im hexagonalen AlB_2 -Typ kristallisiert (P6/mmm, Raumgruppe 191). Als Supraleiter wurde es relativ spät entdeckt (Nagamatsu et al. 2001). Es ist ein Typ-II-Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 39 K. Das Irreversibilitätsfeld liegt unter jenem von YBCO (vgl. Fuchs et al. 2001). Auch an diesem Material wurde die Magnetisierung im Impulsfeld bestimmt.

Der in Abbildung 5.58 erkennbare Unterschied zwischen den Magnetisierungen im Impulsfeld und im statischen Feld verhindert die Bestimmung von H_{irr} aus den Impulsfelddaten. Die Feldänderungsrate hat hier einen erheblichen Einfluss auf den Magnetisierungsverlauf. Dieser Einfluss ist nicht symmetrisch zwischen steigendem und fallendem Feld. Die mögliche Ursache könnte der geringere elektrische Widerstand von MgB_2 in der normalleitenden Phase sein, der die Bildung von Wirbelströmen erleichtert.

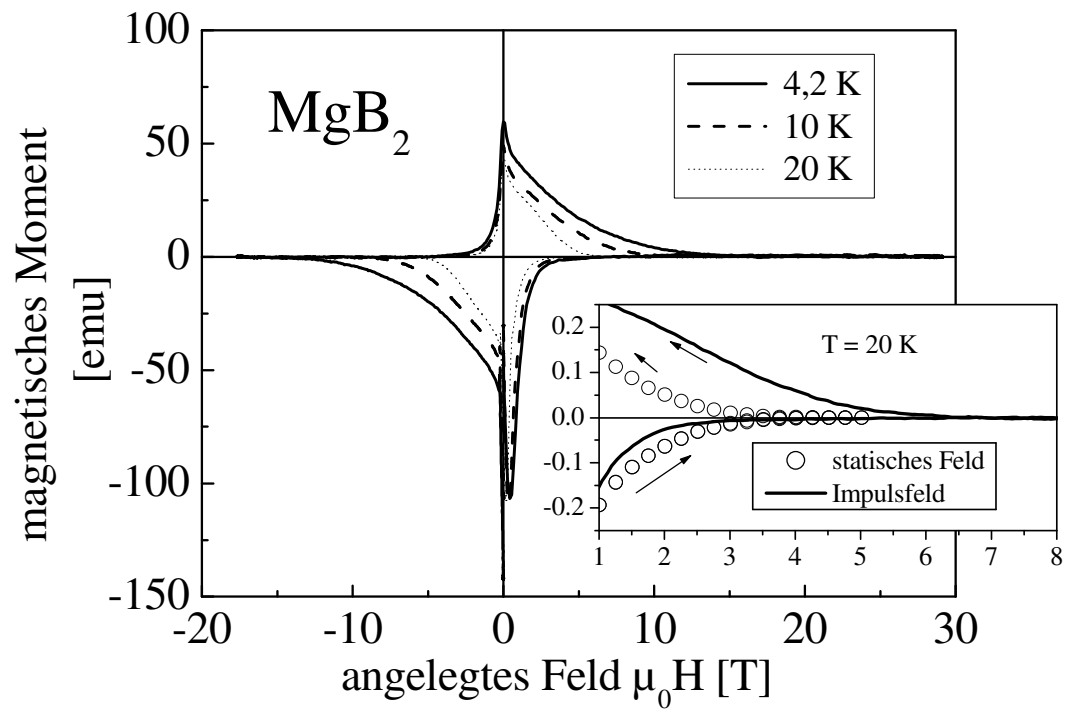


Abbildung 5.58: Magnetisierungskurven von MgB_2 bei unterschiedlichen Temperaturen im Impulsfeld. Der eingefügte Graph zeigt einen Vergleich zwischen der Messung im Impulsfeld und der im statischen Feld bei 20 K.

6. Magnetische Relaxation

Nach einer Einführung zur magnetischen Relaxation sowie der Beschreibung der intrinsischen magnetischen Nachwirkung (Abschnitt 6.1) und der Messung des Viskositätskoeffizienten im Impulsfeld (Abschnitt 6.2), folgen die Ergebnisse der Untersuchungen der Zeitabhängigkeit des Koerzitivfeldes von Bariumferrit (Abschnitt 6.3) und $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ (Abschnitt 6.4).

In der wissenschaftlichen Literatur gibt es eine Reihe von Arbeiten, die sich mit magnetischer Relaxation befassen wie z.B. Street und Woolley (1949), Barbara et al. (1972), Egami (1973), Gaunt (1976) oder Wohlfarth (1984). Die magnetische Viskosität (auch thermischer Relaxationseffekt oder magnetische Nachwirkung genannt) wird durch die thermische Anregung metastabiler Zustände verursacht. Sie zeigt sich in der Abhängigkeit der Magnetisierung von der Zeit bei konstantem Feld. Nach einem Artikel von Müller et al. (2000) können aufgrund der physikalischen Ursache mindestens drei Kategorien magnetischer Nachwirkungen unterschieden werden:

- 1.) die reversible Nachwirkung
- 2.) die irreversible Nachwirkung
- 3.) das quantenmechanische Tunneln der Magnetisierung (bei tiefen Temperaturen)

Die reversible magnetische Nachwirkung tritt im Zusammenhang mit Fehlstellen und Fremdatomen im ferromagnetischen Gitter auf. Die irreversible Relaxation tritt in allen ferromagnetischen Materialien auf und dominiert die Nachwirkung in Dauermagneten (siehe z.B. Grössinger et al. 2004). Deshalb beschränkt sich die folgende Diskussion auf die irreversible Relaxation. Das Maximum der Viskosität tritt laut Gaunt (1976) für gewöhnlich bei oder in der Nähe des Koerzitivfeldes auf, da hier auch die Änderung der Magnetisierung am größten ist. Bei der bereits erwähnten thermischen Aktivierung ist die Energiebarriere E zur Überwindung des metastabilen Zustands über die Arrheniusbeziehung

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{E}{k_B T}} \quad (6.1)$$

mit der Relaxationszeit τ verbunden (siehe z.B. Barbara und Uehara 1977). τ ist die Lebensdauer der Magnetisierung im metastabilen Zustand. τ_0 ist die charakteristische Zeit, die mit der Präzession der magnetischen Momente in der Größenordnung von 10^{-9} bis 10^{-11} s verknüpft ist. Liegt in einem Material eine bestimmte Verteilung von Energiebarrieren und damit eine bestimmte Verteilung von Relaxationszeiten vor, so kann die Änderung der Polarisation J mit der Zeit t näherungsweise durch den logarithmischen Zusammenhang

$$J(t) = J_0 - S \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad (6.2)$$

beschrieben werden (vgl. z.B. Gaunt 1976). Dabei ist J_0 ein Anfangswert, t_0 eine messbedingte Referenzzeit und S die Viskosität. S hängt über die irreversible und reversible Suszeptibilität χ_{irr} , χ_{rev} und den entmagnetisierenden Faktor D mit dem magnetischen Viskositätskoeffizienten S_v

$$S_v = \frac{S(1 - D\chi_{rev})}{\mu_0\chi_{irr}} \quad (6.3)$$

zusammen (nach Estrin et al. 1989) und erlaubt eine Quantifizierung der magnetischen Viskosität eines Materials. χ_{irr} wurde in dieser Arbeit aus der Differenz der totalen und der reversiblen Suszeptibilität ermittelt. Lyberatos (1999) betont, dass die Ummagnetisierung bei hohen Feldänderungsraten durch Übergänge über kleine Energiebarrieren $E \approx 1 \text{ k}_B T$ erfolgt, wobei dieser Autor keine quantitativen Aussagen über die Feldänderungsrate trifft. Skomski et al. (1999b) berichten, dass bei Messzeiten vom Sekunden- bis zum Stundenbereich oft der logarithmische Zusammenhang (Gleichung 6.2) gilt, merken aber auch an, dass Abweichungen davon möglich sind. Dabei ist für die Beschreibung von Magneten, deren Domänenwände durch starke Verankerungszentren gehalten werden, der logarithmische Zusammenhang nicht passend. Bei sogenannter schwacher Domänenwandverankerung wird lt. Gaunt (1986) die Domänenwand beim Anlegen des Koerzitivfeldes gleichzeitig von vielen Verankerungszentren fortgerissen, während sie sich bei starker Verankerung von einzelnen Verankerungszentren löst.

Eine weitere Größe im Zusammenhang mit magnetischer Viskosität ist das Aktivierungsvolumen v , das mit dem Viskositätskoeffizienten unter anderem über die Sättigungspolarisation J_s verbunden ist:

$$v = \frac{k_B T}{J_s S_v} \quad (6.4)$$

Die physikalische Bedeutung von v ist nicht eindeutig, da sie vom untersuchten Material und vom Koerzitivfeldmechanismus (vgl. Abschnitt 5.1) abhängig ist. Dieser Zusammenhang gilt lt. Gaunt (1986) exakt bei starker Domänenwandverankerung in Ferromagneten, wobei v das Inverse der Dichte der Verankerungszentren ist. Für den Fall der Beteiligung kollektiver Ummagnetisierungsprozesse ist v gleich der Größe des Teilchens, in dem die Ummagnetisierung stattfindet, und somit temperaturunabhängig (Givord et al. 1990).

6.1 Intrinsische magnetische Nachwirkung

Für magnetische Verbindungen mit hoher Anisotropie und relativ schwacher Austauschenergie ist die Domänenwandenergie groß und die Domänenwandbreite klein (vgl. Gleichung. 5.4). In solchen Verbindungen vollzieht sich die Drehung der Magnetisierung innerhalb der Domänenwand in ein paar Atomabständen (vgl. z.B. Barbara et al. 1972). Diese dünnen Domänenwände führen zu einer intrinsischen Koerzitivfeldstärke. Das zeitliche Ausbreitungsverhalten der schmalen Blochwand wird durch die sogenannte intrinsische Nachwirkung beschrieben. Diese Ausbreitung kann nach Egami (1973) entweder durch thermische Aktivierung oder – bei tiefen Temperaturen – durch quantenmechanisches Tunneln unterstützt werden. Die Energiebarriere, die zur Zeitabhängigkeit führt, ist indirekt proportional zur Breite der Domänenwand. Die Ummagnetisierung läuft nach Uehara (1978) in drei Prozessschritten ab:

- 1.) Ein Ummagnetisierungskeim entsteht spontan in einem Teil der ursprünglichen Domänenwand.
- 2.) Dieser Keim wächst im Anschluss an die Bildung entlang der leichten Magnetisierungsrichtung.
- 3.) Die magnetischen Domänen wachsen senkrecht zur leichten Richtung durch die Domänenwandbewegung.

Die Änderungsrate der Magnetisierung wird durch den langsamsten dieser drei Prozesse bestimmt. Die Aktivierungsenergie hat je nach Ummagnetisierungsprozess unterschiedliche Abhängigkeiten von der Feldstärke. Ausbuchtungen in der Blochwand können an zufälligen Positionen gebildet werden, was als homogene Keimbildung bezeichnet wird und laut Egami (1973) bei der intrinsischen Nachwirkung dominiert. Die Aktivierungsenergie für diesen Prozess ist indirekt proportional zum angelegten Feld solange dieses klein im Vergleich zum intrinsischen Koerzitivfeld ist. Bei der homogenen thermischen Keimbildung (Fall 1) steigt jH_c mit dem Logarithmus der Feldänderungsrate. Uehara (1978) gibt für den Fall 3 (entscheidender Einfluss der Domänenwandbewegung) den Zusammenhang $jH_c \propto (dH/dt)^{1/2}$ an.

Bei intrinsischer Nachwirkung gilt, dass je nach Ummagnetisierungsprozess das zeitliche Verhalten der Magnetisierung variiert. Dies sollte eine Unterscheidung des Ummagnetisierungsprozesses aufgrund unterschiedlicher Abhängigkeiten des Koerzitivfeldes von dH/dt ermöglichen.

6.2 Messung des Viskositätskoeffizienten im Impulsfeld

Neben dem logarithmischen Zusammenhang (Gleichung 6.2 bzw. 6.3) von S_v mit der Magnetisierung im konstanten Feld kann der Viskositätskoeffizient eines magnetischen Materials in bestimmten Fällen auch durch die Abhängigkeit von JH_c von der Feldänderungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Die Berechnung von S_v (das im Zuge dieser Bestimmungsmethode S_v^R genannt wird) mittels der Koerzitivfelddifferenz für zwei unterschiedliche Feldänderungsraten $R_1 = dH_1/dt$ und $R_2 = dH_2/dt$ ist nach Bruno et al. (1990) sowie Téllez-Blanco et al. (1999) durch

$$S_v^R = \frac{H_c(R_1) - H_c(R_2)}{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)} \quad (6.5)$$

gegeben. Für diese Beziehung wird allerdings eine lineare Abhängigkeit der Energiebarriere vom angelegten Feld vorausgesetzt. El-Hilo et al. (1992) geben für magnetische Speichermaterialien an, dass es einen Unterschied zwischen S_v und S_v^R gibt. Bei Lyberatos (1999) findet sich eine Gegenüberstellung von S_v (Gleichung 7.3) und S_v^R (Gleichung 6.5): Die aus den unterschiedlichen Beziehungen bestimmten Viskositätskoeffizienten sind im Allgemeinen unterschiedlich, da

- 1.) das angelegte Feld und der Zeitpunkt der Messung voneinander abhängig sind ($H(t) = H(t=0) + Rt$).
- 2.) sich die Zeit t_R , die die Magnetisierung bei Feldänderung zum Erreichen desselben Werts braucht, von der Zeit t unterscheidet, nach der die Magnetisierung bei konstantem Feld diesen Wert erreicht ($t_R < t$).

Die Viskositätskoeffizienten S_v und S_v^R stimmen nach Lyberatos (1999) nur dann überein, wenn diese nur sehr schwach vom Magnetfeld abhängen. Bei der Bestimmung von S_v und S_v^R bemerken Grössinger et al. (2004b), dass der Viskositätskoeffizient, der durch statische Messungen bestimmt wurde, generell um mindestens einen Faktor zwei bis drei kleiner als S_v^R ist. Darin spiegelt sich die Bedeutung des betrachteten Zeitfensters wieder.

Die in diesem Abschnitt angeführten Arbeiten belegen, dass die hohe Feldänderungsrate im Impulsfeld eine zu der statischen Messung vergleichbare Messung von S_v nur in Spezialfällen zulässt. Die Ursache dafür liegt im kurzen Messintervall der Impulsfeldanlage, die eine geringere Aktivierungsenergie benötigt als bei der statischen Messung und damit andere Ummagnetisierungsprozesse bevorzugen kann. S_v und S_v^R sind nur in Spezialfällen gleich, erlauben aber eine Charakterisierung des zeitabhängigen Verhaltens der Magnetisierung.

6.3 Magnetische Relaxation in nanokristallinem Bariumferrit

Bariumferrit wird als Dauermagnet verwendet. In diesem Abschnitt geht es um die Zeitabhängigkeit des Koerzitivfeldes. Zu Beginn werden die wichtigsten magnetischen Eigenschaften angeführt und dann die Messergebnisse angegeben.

Bariumferrit ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) ist ein elektrisch isolierender Magnet, der in einer hexagonalen Kristallstruktur ($P6_3/mmc$) auftritt. Die magnetischen Eigenschaften von Bariumferrit wurden in vielen Publikationen beschrieben (siehe z.B. Smit und Wijn 1959). Es gehört zur Gruppe der Ferrimagnete und hat eine Curietemperatur von 450°C . Die magnetisch leichte Richtung ist die c-Achse. Es besitzt ein kleineres Anisotropiefeld von ca. 1,6 T und eine geringere Sättigungsmagnetisierung als die bereits behandelten Seltenerd-Übergangsmetallverbindungen (vgl. Abschnitt 5.1), ist aber aufgrund seiner einfachen und preiswerten Herstellung weit verbreitet. Der kritische Durchmesser für Einbereichsteilchen liegt bei ca. 1 μm . Dho et al. (2005) berichten, dass der Koerzitivfeldmechanismus durch Verankerung an den Korngrenzen bestimmt ist und daher die Korngröße sowie die Verbindung der Körner für die Höhe des Koerzitivfeldes verantwortlich sind. Gesintertes, massives Bariumferrit zeigt beim Vergleich der Magnetisierungsmessungen im statischen Feld und in der Impulsfeldanlage keine magnetische Viskosität. An Pulver wurde von Carmona et al. (1991) eine Zeitabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke festgestellt: Viskositätsmessungen an dem Pulver mit einer Teilchengröße zwischen 7 und 0,7 μm zeigten, dass der Viskositätsmechanismus dort durch die Verankerung der Domänenwände bestimmt wird.

Das hier untersuchte Material wurde zum einen durch intensives Mahlen von gesintertem Bariumferrit und zum anderen durch mechanisches Legieren von Bariumkarbonat und Eisenoxid hergestellt (siehe Kersch 2000). In einer Probe wurde Niob beim mechanischen Legieren zugegeben, um die Korngröße zu verringern. Die Korngrößen der drei Proben wurden durch Linienverbreiterung der Röntgenintensitäten bestimmt und liegen nach der Wärmebehandlung zwischen 40 und 120 nm (vgl. Badurek et al. 2004, sowie Tabelle 4). Diese Körner stellen somit Einbereichsteilchen dar, deren magnetisches Verhalten mit dem Stoner-Wohlfarth-Model (Stoner et al. 1948) beschrieben werden kann. Die intensiv gemahlene Probe weist ein geringeres Koerzitivfeld auf als die mechanisch legierten Proben (vgl. Tabelle 4). Diese Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Mahlbedingung wurde auch von Ding et al. (1995) gefunden. Bei der Bestimmung von S_v^R wurden die Messwerte im statischen Feld und im Impulsfeld zur Berechnung herangezogen.

Tabelle 4: Viskositätskoeffizienten S_v und S_v^R und Aktivierungsvolumen v der unterschiedlichen Bariumferritproben bei Raumtemperatur. Die Zahlen in runden Klammern geben die jeweiligen Feldänderungsgeschwindigkeiten an.

	Korngröße [nm]	$\mu_0 jH_c$ statisch [mT]	$\mu_0 jH_c$ Impulsfeld [mT]	$\mu_0 S_v$ [mT]	$\mu_0 S_v^R$ [mT]	v [10^3 nm^3]
Intensiv gemahlen	40	336	355	1,1	1,9 (920/0,2 T/s)	11,3
Mechanisch legiert	120	482	504	1,3	2,6 (750/0,02 T/s)	10
Mechanisch legiert mit Niobzugabe	75	512	537	1,3	2,3 (1420/0,2 T/s)	10,1

Der Unterschied zwischen S_v^R und S_v liegt bei einem Faktor 2, doch die Größenordnung ist dieselbe, was belegt, dass die Zeitabhängigkeit des Koerzitivfeldes durch thermisch aktivierte Prozesse hervorgerufen wird. Auch ist erkennbar, dass der Viskositätskoeffizient bei den Proben aus mechanisch legiertem Material größer ist als bei der intensiv gemahlene Probe. Dass S_v und S_v^R nicht übereinstimmen ist nicht überraschend, da es sich hier um Stoner-Wohlfarth-Teilchen handelt, für die eine nichtlineare Abhängigkeit von jH_c vom Logarithmus der Feldänderungsrate vorausgesagt wird (vgl. El-Hilo et al. 1992). Das Aktivierungsvolumen (vgl. Gleichung 6.4) wurde aus S_v bestimmt und entspricht in allen drei Proben einer Kugel von ca. 30 nm Durchmesser. Ein direkter Vergleich mit der Korngröße ist nicht zulässig, da Bariumferrit bevorzugt senkrecht zur c-Achse wächst und deshalb flache Körner bildet. Der Zusammenhang $jH_c \propto (dH/dt)^{1/2}$ (wie für hochkoerzitives Material mit dünnen Domänenwänden von Uehara 1978 angewandt) konnte nur für die intensiv gemahlene Probe vom statischen bis zum Impulsfeldbereich beobachtet werden (Abbildung 6.1). Es zeigt sich, dass der Zusammenhang $jH_c \propto (dH/dt)^{1/2}$ für die mechanisch legierten Proben nicht im gesamten Bereich der Feldänderungsrate gilt. Der phänomenologische Ansatz dieses funktionellen Zusammenhangs erlaubt hier keine physikalische Interpretation der Zeitabhängigkeit, weil der Zusammenhang für Verbindungen mit dünnen Domänenwänden verwendet wird. Wie von Dho et al. (2005) für die Koerzitivfeldstärke, kann im Zuge dieser Arbeit auch für die zeitliche Abhängigkeit von jH_c ein Einfluss der Korngröße und der Verbindung der Körner festgestellt werden.

Durch die Messung von nanokristallinem Bariumferrit im Impulsfeld konnte die Größenordnung der magnetischen Viskosität bestimmt werden. Die Proportionalität von $\mu_0 H_c$ der intensiv gemahlene Probe zu $(dH/dt)^{1/2}$ im gesamten Bereich der Feldänderungsraten lässt den Schluss zu, dass sich der Ummagnetisierungsmechanismus zwischen der Messung im statischen Feld und im Impulsfeld nicht ändert. Der gefundene Unterschied von S_V und S_V^R ist auf das Verhalten der Teilchen als nichtaustauschgekoppelte, anisotrope Eindomänenteilchen zurückzuführen.

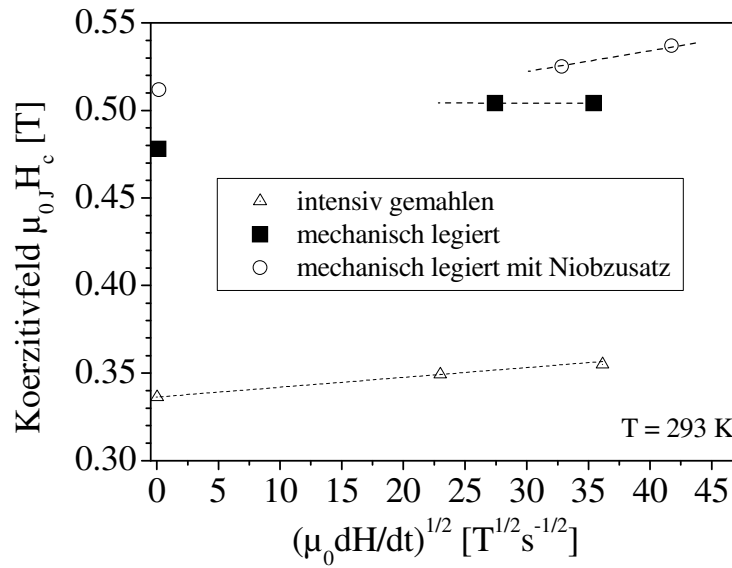


Abbildung 6.1: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von nanokristallinem Bariumferrit von $(dH/dt)^{1/2}$ bei Raumtemperatur. Die Linien verdeutlichen den funktionellen Zusammenhang.

6.4 Magnetische Relaxation in $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$

Bei den in Abschnitt 5.1.3 untersuchten $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ -Proben wurde eine Abhängigkeit der Höhe der Koerzitiv- und Übergangsfelder von der Feldänderungsrate gefunden. In diesem Abschnitt werden bisherige Ergebnisse über die Zeitabhängigkeit von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ vorgestellt und anschließend die eigenen Ergebnisse für $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ mit 7 gew% Samariumüberschuss präsentiert.

Die magnetische Relaxation des Koerzitivfeldes wurde bereits untersucht und es gibt entsprechende Veröffentlichungen (Uehara 1977, 1978; Mitchell und McCurrie 1986; Téllez-Blanco et al. 1999; Grössinger et al. 2001). Sowohl das Koerzitivfeld als auch seine Zeitabhängigkeit sind von der Präparation des Materials abhängig (siehe Téllez-Blanco et al. 1999). Uehara (1978) berichtet, dass sich der Ummagnetisierungsprozess eines $\text{SmCo}_{3,5}\text{Cu}_{1,5}$ -

Einkristalls bei Feldänderungsraten höher als 1 T/s ändert und der Zusammenhang zwischen der Koerzitivfeldstärke und der Feldänderungsrate nicht mehr logarithmisch verläuft, sondern dass der Zusammenhang $jH_c \propto (dH/dt)^{1/2}$ gilt. Diese Änderung wird dort durch die Änderung des Ummagnetisierungsmechanismus erklärt. Die Ummagnetisierung wird laut Uehara (1983) durch die Rate der magnetischen Keimbildung bestimmt, wobei die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes durch den thermischen Aktivierungsprozess erklärt wird. Einer Veröffentlichung über die Zeitabhängigkeit von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ von Tellez-Blanco et al. (1998) zufolge, wird die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes durch die Zahl der Kupferatome bestimmt, die als lokale Defekte wirken. Téllez-Blanco et al. (1999) beschreiben, dass die Viskosität und die Koerzitivfeldstärke bei Raumtemperatur für $x = 2,5$ den größten Wert haben. Dies wird mit der starken Verankerung der dünnen Domänenwände begründet, die auch für die magnetische Nachwirkung verantwortlich gemacht werden.

Zur Untersuchung der Zeitabhängigkeit wurde die Hysterese von $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ bei verschiedenen Feldänderungsgeschwindigkeiten bei 280 K bestimmt. In Abbildung 6.2 ist die Zeitabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke dargestellt. Im statischen Feld ergibt sich für $\mu_0 S_v$ ein Wert von 24 mT. In Abbildung 6.2 ist der deutlich höhere Wert von S_v^R erkennbar, der am höchsten ist, wenn nur die Impulsfeldmessungen berücksichtigt werden. Um den Ummagnetisierungsprozess genauer zu charakterisieren, wurde für $jH_c(dH/dt)$ auch der Zusammenhang $jH_c \propto (dH/dt)^{1/2}$ überprüft. Die drei Messpunkte der Impulsfeldmessung können sowohl durch den logarithmischen Zusammenhang als auch durch die Wurzelabhängigkeit (eingefügter Graph in Abbildung 6.2) beschrieben werden. Bei beiden Abhängigkeiten lässt sich das Koerzitivfeld aus der statischen Messung nicht auf die Linie auftragen, auf der die Impulsfeldmessungen liegen. Die Änderung im funktionellen Zusammenhang zwischen statischer und Impulsfeldmessung legt eine Änderung des Ummagnetisierungsprozesses nahe. Auch in SmCo_3Cu_2 zeigen magnetische Messungen eine große Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Feldänderungsrate. Für SmCo_3Cu_2 sind die Viskositätskoeffizienten kleiner als jene von $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$. Auch der Wert des Übergangsfeldes H_u zeigt für $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ und SmCo_2Cu_3 eine Abhängigkeit von der Feldänderungsrate, wie in Abbildung 6.3 für $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ zu sehen ist. Die magnetische Viskosität für das Übergangsfeld ist deutlich höher als jene für das Koerzitivfeld und für beide kann die Änderung der Zeitabhängigkeit zwischen statischer und Impulsfeldmessung beobachtet werden.

Eine Identifikation des Ummagnetisierungsprozesses im Impulsfeld im Rahmen des Modells der intrinsischen Nachwirkung ist nicht möglich. Mehr als jH_c steigt das Übergangsfeld H_u

mit der Feldänderungsrate. Die hohe Viskosität von $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$ macht den Unterschied zwischen S_v und S_v^R besonders deutlich.

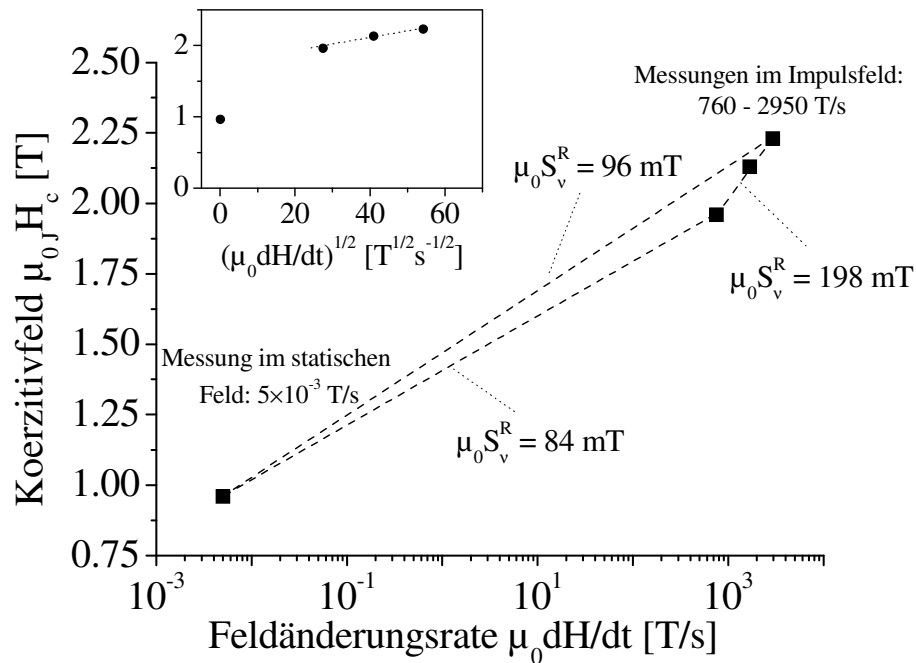


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von der Feldänderungsrate von $\text{SmCo}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$ bei 280 K. Der eingefügte Graph zeigt die Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Wurzel der Feldänderungsrate.

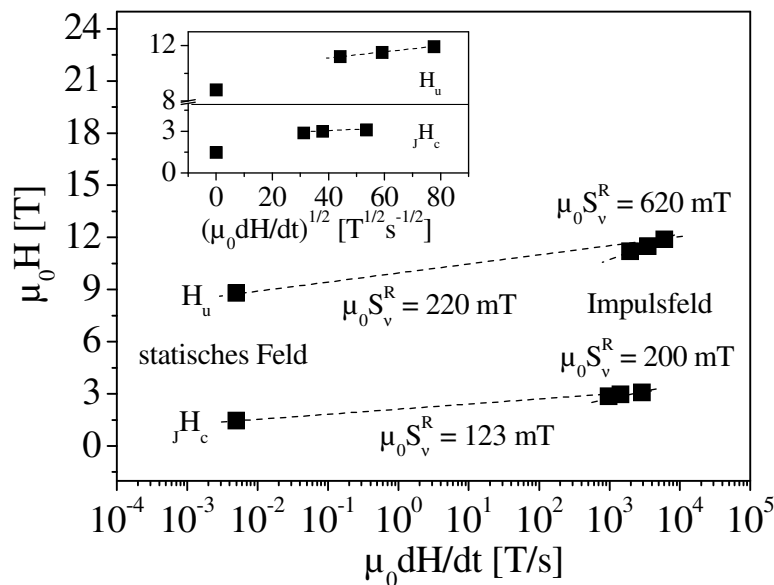


Abbildung 6.3: Abhängigkeit des Koerzitivfeldes und des Übergangsfeldes von $\text{SmCo}_{2.5}\text{Cu}_{2.5}$ von der Feldänderungsgeschwindigkeit bei 231 K.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden vor allem das Auftreten und der Mechanismus von feldinduzierten Übergängen und der damit verbundenen kritischen Felder untersucht. Die verwendete Magnetisierungsmessmethode ist auf die bestehende Impulsfeldanlage abgestimmt und kann sehr gut zum Nachweis feldinduzierter Übergänge verwendet werden. Die Impulsfeldanlage des IFW Dresden bietet die Möglichkeit, den zeitlichen Feldverlauf zu variieren und die Polarität umzukehren. Dies war besonders für die Untersuchung hochkoerzitiver Materialien nützlich. Die Magnetisierung in Feldern bis zu 48 T wurde an verschiedenen magnetischen Verbindungen gemessen.

Erstmals wurde für $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ der Anisotropiekoeffizient aus der Kombination der Messung des Austauschfeldes mittels inelastischer Neutronenstreuung und der Messung der Anisotropiekonstanten K_1 am gleichen Material bestimmt. Dabei war das hohe Magnetfeld notwendig, um K_1 aus Magnetisierungsmessungen im Feld, das zur Sättigung der Magnetisierung führt, zu bestimmen. Für den führenden Anisotropiekoeffizienten konnte mit K_1 von rund 13 MJ/m^3 der Wert $A_2^0 \langle r^2 \rangle = -28 \text{ meV}$ bestimmt werden.

Der in $\text{SmCo}_{2,5}\text{Cu}_{2,5}$ und SmCo_2Cu_3 beobachtete Hochfeldübergang in Feldern bis zu 47 T konnte mit der Mikrostruktur verknüpft werden. Die laminare Mikrostruktur bestehend aus Phasen mit unterschiedlichem Samariumanteil ist eine notwendige Bedingung für das Auftreten des Hochfeldübergangs. Das Koerzitivfeld steigt mit dem Kupfergehalt und erreicht bei tiefen Temperaturen sehr hohe Werte (z.B. 30 T in SmCo_2Cu_3 bei 4,2 K). Das Koerzitivfeld und das Übergangsfeld zeigen eine große magnetische Viskosität, die bei den Impulsfeldmessungen größer als bei den statischen Messungen ist.

In der Verbindungsreihe $\text{DyMn}_x\text{Ge}_x\text{Fe}_{6-x}\text{Al}_{6-x}$ erwies sich beim Abweichen von den Randphasen die tetragonale Kristallstruktur ($x = 0$) stabiler als die hexagonale ($x = 6$). In DyFe_6Al_6 wird das Verschwinden der spontanen Magnetisierung bei tiefen Temperaturen durch starke antiferromagnetische Kopplungen verursacht. Durch ein feldinduziertes magnetisches Moment an einem ungeordneten Kristallgitterplatz könnte der magnetische Übergang bei tiefen Temperaturen erklärt werden. In $\text{DyMnGeFe}_5\text{Al}_5$ macht der lineare Verlauf der Hochfeldmagnetisierung die antiferromagnetische Kopplung deutlich. Da der Eisenanteil am ungeordneten Kristallgitterplatz gegenüber DyFe_6Al_6 geringer ist, wird der feldinduzierte Übergang im substituierten Material nicht beobachtet. An hexagonalem DyMn_6Ge_6 wurde erstmals der Temperaturverlauf des Übergangsfeldes zur gekanteten antiferromagnetischen Struktur gemessen. Oberhalb von 100 K ruft das angelegte Feld den

Übergang von der helimagnetischen zu einer Fächerstruktur hervor. Bei tiefen Temperaturen tritt ein Spinflop-Übergang auf, der durch die magnetische Anisotropie des Dysprosiumions unterstützt wird.

Bei magnetokalorischen Materialien zeigt sich eine Abhängigkeit der gemessenen Magnetisierung von der Feldänderungsrate. Dies lässt sich qualitativ auf die Messbedingungen zurückführen: So herrschen bei Impulsfeldmessungen adiabatische Bedingungen, während bei statischen Messungen isotherme Verhältnisse vorliegen. Das kritische Feld für den Übergang von der para- zur ferromagnetischen Phase in der magnetokalorischen Verbindung $\text{Gd}_5\text{Si}_{1,7}\text{Ge}_{2,3}$ steigt linear mit der Temperatur und erreicht rund 22 T bei 300 K.

Neben herkömmlichen magnetischen Verbindungen wurden auch stark korrelierte Elektronensysteme untersucht. Der gefundene Magnetisierungsübergang bei 43 T in CeNi_2Ge_2 lässt sich auf das Unterdrücken des Kondoeffekts und das Aufbrechen der antiferromagnetischen Struktur zurückführen.

Darüber hinaus wurden Magnetisierungsmessungen an Hochtemperatursupraleitern durchgeführt. Die Messungen im Impulsfeld sind ein Beitrag zur Bestimmung des Phasendiagramms von schmelztexturiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Das Irreversibilitätsfeld H_{irr} konnte an massiven Proben bis zu tiefen Temperaturen bestimmt werden. $H_{\text{irr}}(T)$ zeigt einen unerwarteten linearen Anstieg bis zu tiefen Temperaturen.

Aufgrund der hohen Feldänderungsraten und großen Unterschiede von Ummagnetisierungsprozessen in magnetischen Materialien gibt es derzeit keine einheitliche Beschreibung der magnetischen Viskosität für Feldänderungsraten im Bereich von 10^{-3} bis zu 10^3 T/s. Durch die Messung im Impulsfeld konnte die Größenordnung der magnetischen Viskosität in nanokristallinem Bariumferrit bestimmt werden.

Abschließend kann zusammengefasst werden, dass Magnetisierungsmessungen im Impulsfeld sowohl durch das hohe Magnetfeld als auch aufgrund der hohen bzw. variierenden Feldänderungsrate ein sehr nützliches Instrument zur Untersuchung feld- und zeitabhängiger Eigenschaften von Festkörpern in hohen Magnetfeldern darstellt.

8. Literaturverzeichnis

- Adler und Hamann 1985 E. Adler, P. Hamann, *A Contribution to the Understanding of Coercivity and Its Temperature Dependence in Sintered SmCo_5 and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ Magnets*. in Proc. Of the 8th Internat. Workshop on Rare Earth Magnets and their Applications and the 4th Internat. Symp. On Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare Earth Transition Metal Alloys; Dayton, Ohio, USA, May 1985; ed. Karl. J. Strnat; 747-760.
- Allen et al. 1977 C.W. Allen, K.C. Liao, A.E. Miller, *Fault structures in rare earth-cobalt intermetallics*. J. Less. Common Met. 52 (1977) 109-115.
- Aoki et al. 1993 H. Aoki, S. Uji, A.K. Albessard, Y. Ōnuki, *Transition of f electron nature from itinerant to localized: Metamagnetic transition in CeRu_2Si_2 studied via the de Haas–van Alphen effect*. Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 2110-2113.
- Asti und Rinaldi 1972 G. Asti, S. Rinaldi, *Nonanalyticity of the Magnetization Curve: Application to the Measurement of Anisotropy in Polycrystalline Samples*. Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1584.
- Asti und Bolzoni 1980 G. Asti and F. Bolzoni, *Theory of first order magnetization processes: Uniaxial anisotropy*. J. Magn. Magn. Mater. 20 (1980) 29-43.
- Asti 1981 G. Asti, *Some recent developments in uniaxial ferromagnets*. IEEE Trans. Magn. MAG-17, No. 6 (1981) 2630-2635.
- Asti und Bolzoni 1985 G. Asti, F. Bolzoni, *Singular point detection of discontinuous magnetization process*. J. Appl. Phys. 58 (1985) 1924-1934.
- Badurek et al. 2004 G. Badurek, R. Grössinger, J. Fidler, C.D. Dewhurst, P. Kersch, *Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Barium-ferrite*. in: N.M. Dempsey and P. de Rango, Editors, Proceedings of the 18th Workshop on High Performance Magnets & their Applications, Annecy (France) 2004 708-714.
- Barbara et al. 1972 B. Barbara, G. Fillion, D. Gignoux, R. Lemaire, *Magnetic aftereffect associated with narrow domain walls in some rare earth based intermetallic compounds* Sol. Stat. Comm. 10 (1972) 1149-1151.
- Barbara et al. 1973 B. Barbara, D. Gignoux, D. Givord, F. Givord, R. Lemaire, *Magnetic Properties of rare-earth Intermetallic Compounds*. Int. J. Magnetism 4 (1973) 77-83.
- Barbara und Uehara 1976 B. Barbara, M. Uehara, *Anisotropy and coercivity in SmCo_5 -based compounds*. IEEE Trans. Magn. MAG-12 No. 6 (1976) 997-999.
- Barbara und Uehara 1977 B. Barbara, M. Uehara, *Magnetic After Effects in Highly Anisotropic Materials*. Physica B 86-88 (1977) 1481-1482.
- Bartashevich et al. 1996 M.I. Bartashevich, T. Goto, A.V. Korolyov, A.S. Ermolenko, *Co metamagnetism and magnetic anisotropy in single-crystalline $\text{Ce}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)_5$* . J. Magn. Magn. Mat. 163 (1996) 199-206.
- Bird et al. 1996 M.D. Bird, S. Bole, Y.M. Eyssa, B.J. Gao, H.-H. Schneider-Muntau, *Resistive magnets at the national high magnetic field laboratory: Design and operation, 27–33 T*. Physica B 216 (1996) 193-195.

- Bird et al. 2001 M.D. Bird, S. Bole, I. Dixon, Y.M. Eyssa, B.J. Gao, H.J. Schneider-Muntau, *The 45 T hybrid insert: recent achievements*. Physica B 294-295 (2001) 639-642.
- Bolzoni et al. 1987 F. Bolzoni, O. Moze, L. Pareti, *First-order field-induced magnetization transitions in single-crystal Nd₂Fe₁₄B*. J. Appl. Phys. 62 (2) (1987) 615-620.
- Bolzoni und Pirini 1990 F. Bolzoni, M.F. Pirini, *Competing anisotropies and first-order magnetization processes*. J. Appl. Phys. 68 (1990) 2315-2323.
- Bolzoni 2001 F. Bolzoni; Physica, *The high-field installation at the MASPEC Institute*. B 294-295 (2001) 618-623.
- Brabers et al. 1993 J.H.V.J. Brabers, V.H.M. Duijn, F.R. de Boer, *Magnetic properties of rare-earth manganese compounds of the RMn₆Ge₆ type*. J. Alloys Comp. 198 (1993) 127-132.
- Brabers et al. 1997 J.H.V.J. Brabers, P. Schobinger-Papamantellos, K.H.J. Buschow, F.R. de Boer, *The magnetisation process of the ferrimagnetic spiral structure in DyMn_{6-x}Cr_xGe₆ compounds*. J. Magn. Magn. Mater. 171 (1997) 267-279.
- Brandt et al. 1999 B.L. Brandt, D.W. Liu, L.G. Rubin, *Low temperature thermometry in high magnetic fields. VII. CernoxTM sensors to 32 T*. Rev. Sci. Instr. 70 (1999) 104-110.
- Brandt et al. 2001 B.L. Brandt, S. Hannahs, H.J. Schneider-Muntau, G. Boebinger, N.S. Sullivan, *The National High Magnetic Field Laboratory*. Physica B 294-295 (2001) 505-511.
- Brennan et al. 1995 S. Brennan, R. Skomski, O. Cugat, J.M.D. Coey, *Anisotropy of easy-plane Y₂Fe₁₇, Y₂Fe₁₇N₃ and Sm₂Fe₁₇*. J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 971-972.
- Brommer und Duong 2003 P.E. Brommer, N.P. Duong, *Giant magnetostriction and magnetisation reversal in a TbFe_{4.4}Al_{7.6} single crystal*. Physica B 327 (2003) 419-422.
- Bruno et al. 1990 P. Bruno, G. Bayreuther, P. Beauvillain, C. Chappert, G. Lugert, D. Renard, J.P. Renard and J. Seiden, *Hysteresis properties of ultrathin ferromagnetic films*. J. Appl. Phys. 68 (1990) 5759-5766.
- Buckel und Kleiner 2004 W. Buckel, R. Kleiner, *Supraleitung: Grundlagen und Anwendungen*. Weinheim Wiley-VCH, 6. Auflage, 2004.
- Buschow und van der Goot 1971 K.H.J. Buschow, A.S. van der Goot, *Composition and crystal structure of hexagonal Cu-rich rare earth-copper compounds*. Acta Cryst. Sect. B, B27 (1971) 1085-1088.
- Buschow und Brouha 1976 K.H.J. Buschow, M. Brouha, *Narrow Bloch walls in the RCo₅-type rare-earth-cobalt compounds*. J. Appl. Phys. 47 (1976) 1653-1656.
- Bykov et al. 2001 A.I. Bykov, M.I. Dolotenko, N.P. Kolokolchikov, V.D. Selemir, O.M. Tatsenko, *VNIIEF achievements on ultra-high magnetic fields generation*. Physica B 294-295 (2001) 574-578.
- Cadogan und Coey 1984 J.M. Cadogan, J.M.D. Coey, *Crystal fields in Nd₂Fe₁₄B*. Phys. Rev. B 30 (1984) 7326-7327.
- Cadogan et al. 1988 J.M. Cadogan, J.P. Gavigan, D. Givord, H.S. Li, *A new approach to the analysis of magnetisation measurements in rare-earth/transition-metal compounds: application to Nd₂Fe₁₄B*. J. Phys. F : Met. Phys. 18 (1988) 779-787.
- Carmona et al. 1991 F. Carmona, A.M. Blanco, C. Alemany, *Magnetic viscosity in Ba-ferrite*. J. Magn. Magn. Mater. 92 (1991) 417-423.

- Chelkowska et al. 1988 G. Chelkowska, A. Chelkowski, A. Winiarska, *Magnetic susceptibility and structural investigations of $REAl_6Fe_6$ compounds for $RE = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ and Er* . J. Less. Common Met. 143 (1988) L07-L10.
- Chen et al. 1992 D.-X. Chen, V. Skumryev, H. Kronmüller, *ac susceptibility of a spherical $Nd_2Fe_{14}B$ single crystal*. Phys. Rev. B 46 (1992) 3496-3505.
- Choe et al. 2000 W. Choe, V.K. Pecharsky, A. O. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., V.G. Young, G.J. Miller, *Making and Breaking Covalent Bonds across the Magnetic Transition in the Giant Magnetocaloric Material $Gd_5(Si_2Ge_2)$* . Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 4617-4620.
- Chuang et al. 1982 Y.C. Chuang, C.H. Wu, Y.C. Chang, *Structure and magnetic properties of $Y(Co_{1-x}M_x)_5$ compounds*. J. Less. Common Met. 84 (1982) 201-213.
- Chuang et al. 1987 Y.C. Chuang, C.H. Wu, J. Fong, *Investigation of the structure and phase equilibria of $Nd(Co_{1-x}M_x)_5$ compounds ($M \equiv Ni, Cu, Al$)*. J. Less-Common Met. 133 (1987) 215-223.
- Cnare 1966 E. C. Cnare, *Magnetic Flux Compression by Magnetically Imploded Metallic Foils*. J. Appl. Phys. 37 (1966) 3812-3816.
- Coey und Hurley 1992 J.M.D. Coey, D.P.F. Hurley, *New interstitial rare-earth iron intermetallics produced by gas phase reaction*. J. Magn. Mater. 104-107 (1992) 1098-1101.
- Corte-Real et al. 2002 M.M. Corte-Real, M.F. de Campos, Y. Zhang, G.C. Hadjipanayis, and J.F. Liu, *Coercivity Analysis in $Sm(CoFeCuZr)_z$ Magnets with Abnormal Temperature Behavior*. phys. Stat. Sol. (a) 193 (2002) 302-313.
- Craik und Hill 1977 D.J. Craik, E.W. Hill, *Microstructure and magnetic properties of sintered $SmCo_5$* . Physica B 86-88 (1977) 1486-1488.
- Croat et al. 1984 J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, *Pr-Fe and Nd-Fe-based materials: A new class of high-performance permanent magnets*. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2078-2082.
- Dan'kov et al. 1998 S.Yu. Dan'kov, A.M. Tishin, V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium*. Phys. Rev. B 57 (1998) 3478-3490.
- Das 1969 D.K. Das, *Twenty million energy product samarium-cobalt magnet*. IEEE Trans. Magn. 5 (1969) 214-216.
- De Campos und Rios 2004 M.F. de Campos, P. R. Rios, *Kinetic analysis of the heat treatment procedure in $SmCo_5$ and other rare-earth transition-metal sintered magnets*. J. All. Comp. 377 (2004) 121-126.
- De Groot 1998 C.H. de Groot, *Rare-Earth Intermetallics - from magnetic interactions to permanent magnets*. Dissertation, Universität Amsterdam, 1998.
- De Wijn et al. 1976 H.W. de Wijn, A.M. van Diepen, K.H.J. Buschow, *Samarium in Crystal Fields, a Case of Strong J-Mixing*. phys. Stat. Sol. (b) 76 (1976) 11-30.
- Debray et al. 2001 F. Debray, H. Jongbloets, W. Joss, G. Martinez, E. Mossang, J.C. Picoche, A. Plante, P. Rub, P. Sala, P. Wyder, *The Grenoble High Magnetic Field Laboratory as a user facility*. Physica B 294-295 (2001) 523-528.

- Derkaoui und Allibert 1989 S. Derkaoui, C.H. Allibert, *Redetermination of the phase equilibria in the System Sm-Co-Cu for Sm content 0-20 at.% at 850°C*. J. Less. Common Met. 154 (1989) 309-315.
- Dho et al. 2005 J. Dho, E.K. Lee, J.Y. Park, N.H. Hur, *Effects of the grain boundary on the coercivity of barium ferrite BaFe₁₂O₁₉*. J. Magn. Magn. Mat. 285 (2005) 164-168.
- Ding et al. 1995 J. Ding, H. Yang, W.F. Miao, P. G. McCormick, R. Street, *High coercivity Ba hexaferrite prepared by mechanical alloying*. J. All. Comp. 221 (1995) 70-73.
- Doniach 1977 S. Doniach, *The Kondo lattice and weak antiferromagnetism*. Physica B 91 (1977) 231-234.
- Duong et al. 2001 N.P. Duong, J.C.P. Klaasse, E. Brück, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *Magnetic properties of GdT₄Al₈ and GdT₆Al₆ compounds (T=Cr, Mn, Cu)*. J. All. Comp. 315 (2001) 28-35.
- Eckert et al. 2001 D. Eckert, R. Grössinger, M. Doerr, F. Fischer, A. Handstein, D. Hinz, H. Siegel, P. Verges, K.-H. Müller, *High Precision Pick-Up Coils for Pulsed Field Magnetization Measurements*. Physica B 294-295 (2001) 705-708.
- Egami 1973 T. Egami, *Theory of Intrinsic Magnetic After-Effect*. Phys. Stat. Sol. (a) 19 (1973) 747-758.
- El-Hilo et al. 1992 M. El-Hilo, A.M. de Witte, K. O'Grady, R.W. Chantrell, *The sweep rate dependence of coercivity in recording media*. J. Magn. Magn. Mater. 117 (1992) L307-L310.
- Estévez-Rams et al. 1999 E. Estévez-Rams, J. Fidler, A. Pentón, J.C. Téllez-Blanco, R.S. Turtelli, R. Grössinger, *Transmission electron microscopy study of structural disorder in Sm(Co_{0.5}Cu_{0.5})₅ alloy*. J. All. Comp. 283 (1999) 327-330.
- Estévez-Rams et al. 1999b E. Estévez-Rams, A. Pentón, S. Novo, J. Fidler, J.C. Téllez-Blanco, R. Grössinger, *Microstructural evolution of Sm(Co_{1-x}Cu_x)₅ (0<x<0.5) alloys*. J. All. Comp. 283 (1999) 289-295.
- Estrin et al. 1989 Y. Estrin, P.G. McCormick, R. Street, *A phenomenological model of magnetisation kinetics*. J. Phys.: Cond. Mat. 1 (1989) 4845-4851.
- Felcher und Kleb 1996 G.P. Felcher, R. Kleb, *Antiferromagnetic domains and the spin-flop transition of MnF₂*. Europhys. Lett 36 (6) (1996) 455-460.
- Felner 1980 I. Felner, *Crystal structures of ternary rare earth-3d transition metal compounds of the RT₆Al₆ type*. J. Less. Common Met. 72 (1980) 241-249.
- Felner et al. 1981 I. Felner, M. Seh, M. Rakavy, I. Nowik, *Magnetic order and Hyperfine Interactions in RFe₆Al₆ (R= Rare Earth)*. J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 369-377.
- Felner et al. 1983 I. Felner, I. Nowik, M. Seh, *Ferrimagnetism and hyperfine interactions in RFe₅Al₇ (R = rare earth)*. J. Magn. Magn. Mater. 38 (1983) 172-182.
- Fisher 1989 M.P.A. Fisher, *Vortex-glass superconductivity: A possible new phase in bulk high-T_c oxides*. Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1415-1418.
- Flouquet et al. 2002 J. Flouquet, P. Haen, S. Raymond, D. Aoki, G. Knebel, *Itinerant metamagnetism of CeRu₂Si₂: bringing out the dead. Comparison with the new Sr₃Ru₂O₇ case*. Physica B 319 (2002) 251-261.

- Foner et al. 1978 S. Foner, E.J. McNiff Jr., H. Oesterreicher, F.T. Parker, M. Misroch, *High Field Measurements of giant intrinsic magnetic hardness in $\text{SmCo}_{5-x}\text{Ni}_x$ and $\text{SmCo}_{5-y}\text{Cu}_y$* . J. Appl. Phys. 49-3 (1978) 2061-2063.
- Franse und Radwański 1993 J.J.M. Franse, R.J. Radwański, *Handbook of Magnetic Materials*. P. 307 ff. Vol. 7, edited by K.H.J. Buschow, North-Holland, Amsterdam 1993.
- Franse et al. 1994 J.J.M. Franse, F.E. Kayzel, N.P. Thuy, *Exchange and anisotropy in 3d-4f compounds*. J. Magn. Magn. Mat. 129 (1994) 26-38.
- Freeman und Watson 1962 A.J. Freeman, R.E. Watson, *Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions*. Phys. Rev. 127 (1962) 2058-2075.
- Freudenberger et al. 2002 J. Freudenberger, W. Grünberger, E. Botcharova, A. Gaganov, L. Schultz, *Mechanical properties of Cu-based Micro- and Macrocomposites*. Adv. Eng. Mat. 4 (2002) 677-681.
- Fuchs et al. 2001 G. Fuchs, K.-H. Müller, A. Handstein, K. Nenkov, V.N. Narozhnyi, D. Eckert, M. Wolf, L. Schultz, *Upper critical field and irreversibility line in superconducting MgB_2* . Solid State Communications 118 (2001) 497-501.
- Fukuhara et al. 1996 T. Fukuhara, K. Maezawa, H. Ohkuni, J. Sakurai, H. Sato, H. Azuma, K. Sugiyama, Y. Ōnuki, K. Kindo, *Metamagnetic Behavior of the Heavy-Fermion Compound CeNi_2Ge_2* . J. Phys. Soc. Jap. 65 (1996) 1559-1561.
- Gaunt 1976 P. Gaunt, *Magnetic viscosity in ferromagnets, part. I: Phenomenological theory*. Phil. Mag. 34 (1976) 775-780.
- Gaunt 1986 P. Gaunt, *Magnetic viscosity and thermal activation energy*. J. Appl. Phys. 59 (1986) 4129-4132.
- Gegenwart et al. 1999 P. Gegenwart, F. Kromer, M. Lang, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, *Non-Fermi-Liquid Effects at Ambient Pressure in a Stoichiometric Heavy-Fermion Compound with Very Low Disorder: CeNi_2Ge_2* . Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1293-1296.
- Gegenwart et al. 2003 P. Gegenwart, J. Custers, T. Tayama, K. Tenya, C. Geibel, G. Sparn, N. Harrison, P. Kersch, D. Eckert, K.-H. Müller, F. Steglich, *Tuning Heavy Fermion Systems into Quantum Criticality by Magnetic Field*. J. Low. Temp. Phys. 133 (2003) 3-15.
- Gegenwart et al. 2005 P. Gegenwart, J. Custers, Y. Tokiwa, C. Geibel, F. Steglich, *Ferromagnetic Quantum Critical Fluctuations in $\text{YbRh}_2(\text{Si}_{0.95}\text{Ge}_{0.05})_2$* . Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 076402.
- Gignoux und Schmitt 1995 D. Gignoux, D. Schmitt, *Metamagnetism and complex magnetic phase diagrams of rare earth intermetallics*. J. All. Comp. 225 (1995) 423-431.
- Givord et al. 1983 D. Givord, J. Laforest, R. Lemaire, Q. Lu, *Cobalt magnetism in RCo_5 -intermetallics: Onset of 3d magnetism and magnetocrystalline anisotropy (R = rare earth or Th)*. J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 191-196.
- Givord et al. 1984 D. Givord, H.S. Li, R. P. de la Bâthie, *Magnetic properties of $\text{Y}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ and $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ single crystals*. Sol. State Comm. 51 (1984) 857-860.
- Givord et al. 1990 D. Givord, Q. Lu, M.F. Rossignol, P. Tenaud, T. Viadieu, *Experimental approach to coercivity analysis in hard magnetic materials*. J. Magn. Magn. Mat. 83 (1990) 183-188.

- Goll et al. 2004 D. Goll, H. Kronmüller, H.H. Stadelmaier, *Micromagnetism and the microstructure of high-temperature permanent magnets*. J. Appl. Phys. 96 (2004) 6534-6545.
- Goto et al. 1990 T. Goto, T. Sakakibara, K. Murata, H. Komatsu, K. Fukamichi, *Itinerant Electron Metamagnetism in YCo₂ and LuCo₂*. J. Magn. Magn. Mater. 90&91 (1990) 700-702.
- Grössinger et al. 1984 R. Grössinger, P. Obitsch, X.K. Sun, R. Eibler, H. Kirchmayr, F. Rothwarf, H. Sassik, *The anisotropy of Nd---Fe---B magnets*. Mat. Lett. 2 (1984) 539-543.
- Grössinger et al. 1985 R. Grössinger, X.K. Sun, R. Eibler, H. Kirchmayr, *Magnetic anisotropy of (Nd-RE)-Fe-B alloys*. 8th Int. Workshop on Rare-Earth-Magnets and their Applications, Dayton Ohio, Paper No. VIII-6 Proc. (1985) 553-574.
- Grössinger et al. 1995 R. Grössinger, D. Eckert, E.H.C.P. Sinnecker, M. Taraba, G.W. Jewell, *An accurate pulsed field hysteresograph*. Physica B, 211 (1995) 348-350.
- Grössinger et al. 2001 R. Grössinger, J.C. Tellez-Blanco, R. Sato Turtelli, R. Hauser, K. Reiterer, H. Sassik, G. Chouteau, *Determination of the magnetic viscosity in SmCo_{5-x}Cu_x alloys by pulsed-field method*. Physica B 294-295 (2001) 194-198.
- Grössinger et al. 2004 R. Grössinger, R. Sato Turtelli, C. Téllez-Blanco, *The Influence of the Magnetic Viscosity on Pulsed field Measurements*. J. Opt. Adv. Mat. 6 (2004) 557-563.
- Grössinger et al. 2004b R. Grössinger, R. Sato Turtelli, M. Reissner, P.Z. Si, *Fast Magnetic After-effect of R(Co,Cu)₅ systems*. in: N.M. Dempsey and P. de Rango, Editors, Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and Their Applications, Annecy, France (2004) 470-477.
- Gruss et al. 1998 S. Gruss, G. Fuchs, G. Krabbes, P. Schaetzle, J. Fink, K.-H. Mueller, L. Schultz, *Superconducting permanent magnets from bulk YBa₂Cu₃O_{7-δ} samples*. IEEE Tans. Magn. 34 (1998) 2099-2101.
- Haase et al. 2004 J. Haase, D. Eckert, H. Siegel, H. Eschrig, K.-H. Müller, A. Simon, F. Steglich, *NMR at the frontier of pulsed high field magnets*. Physica B 346-347 (2004) 514-518.
- Hadjipanayis et al. 1999 G.C. Hadjipanayis, C. Prados, A. Hernando, *Nanocrystalline Sm-Co-Cu(Ni) thin films with giant coercivity*. NanoStr. Mat. 12 (1999) 1161-1166
- Herbst et al. 1984 J.F. Herbst, J.J. Croat, F.E. Pinkerton, W.B. Yelon, *Relationships between crystal structure and magnetic properties in Nd₂Fe₁₄B*. Phys. Rev. B 29 (1984) 4176-4178.
- Herlach und F. Herlach, R. McBroom, *Megagauss fields in single turn coils*. J. Phys. E: Sci. Instr. 6 (1973) 652-654.
- McBroom 1973 F. Herlach, *Pulsed magnets*. Rep. Prog. Phys. 62 (1999) 859-920.
- Herlach 1999 F. Herlach, *Innovations and trends in magnet laboratories and techniques*. Physica B 294-295 (2001) 500-504.
- Herlach 2001 F. Herlach, *Laboratory electromagnets - from Oersted to megagauss*. Physica B 319 (2002) 321-329.
- Herlach 2002

- Herrmannsdörfer et al. 2003 T. Herrmannsdörfer, H. Krug, F. Pobell, S. Zherlitsyn, H. Eschrig, J. Freudenberger, K.H. Müller, L. Schultz, *The high field project at Dresden/Rossendorf: a pulsed 100 T/10 ms laboratory at an infrared free-electron-laser facility*. J. Low Temp. Phys. 133 No. 1/2. (2003) 41-59.
- Hilzinger und Kronmüller 1975 H.-R. Hilzinger, H. Kronmüller, *Investigation of bloch-wall-pinning by antiphase boundaries in RCo₅-compounds*. Phys. Lett. 51A (1975) 59-60.
- Hock 1988 S. Hock, *Züchtung und magnetische Eigenschaften von (Fe,Al)₁₄(Nd,Dy)₂B - Einkristallen*. Doktorarbeit, Universität Stuttgart 1988.
- Hofer 1970 F. Hofer, *Physical metallurgy and magnetic measurements of SmCo₅-SmCu₅ alloys*. IEEE Trans. Mag.6 (1970) 221-224.
- Hossain et al. 2005 Z. Hossain, C. Geibel, F. Weickert, T. Radu, Y. Tokiwa, H. Jeevan, P. Gegenwart, F. Steglich, *Yb-based heavy-fermion metal situated close to a quantum critical point*. Phys. Rev. B 72 (2005) 094411.
- Inoue et al. 1983 T. Inoue, K. Goto, T. Sakurai, *Magnetic Domains of Single-Domain Particles of SmCo₅ Observed by the Colloid-SEM Method*. Jpn. J. Appl. Phys. 22 (1983) L695-L697.
- Ishida et al. 2002 K. Ishida, K. Okamoto, Y. Kawasaki, Y. Kiataoka, O. Trovarelli, C. Geibel, F. Steglich, *YbRh₂Si₂: Spin Fluctuations in the Vicinity of a Quantum Critical Point at Low Magnetic Field*. Phys. Rev. Lett. 89 (2002) 107202.
- Jensen und Mackintosh 1991 J. Jensen and A.R. Mackintosh, *Rare Earth Magnetism*. Clarendon Press Oxford 1991.
- Jelonek et al. 1990 J. Jelonek, A. Chelkowski, W. Zarek, G. Chelkowski, A. Winiarska, *Magnetic properties of REAl₆Fe₆ compounds for RE \equiv Y, Dy and Ho*. J. Less. Common Met. 160 (1990) 273-281.
- Jones et al. 2004 H. Jones, P.H. Frings, M. v. Ortenberg, A. Lagutin, L. V. Bockstal, O. Portugall, F. Herlach, *First experiments in fields above 75 T in the European "coilin-coilex" magnet*. Physica B 346-347 (2004) 553-560.
- Kajiwara et al. 1987 S. Kajiwara, G. Kido, Y. Nakagawa, S. Hirosawa, M. Sagawa, *Anomalous Magnetization Behavior in Single Crystal Nd₂Fe₁₄B*. J. Phys. Soc. Jap. 56 (1987) 829-830.
- Katayama und Shibata 1973 T. Katayama, T. Shibata, *Annealing Effect on Magnetic Properties of Permanent Magnet Materials Based on Sm(Co,Cu)₅*. Jpn. J. Appl. Phys. 12 (1973) 319-320.
- Kato et al. 1993 H. Kato, M. Yamada, G. Kido, Y. Nakagawa, T. Iriyama, K. Kobayashi, *High-field magnetization process in Sm₂Fe₁₇N_{3.0}: Importance of exchange-enhanced mixing of excited J multiplets*. J. Appl. Phys. 73 (1993) 6931-6933.
- Katter et al. 1990 M. Katter, J. Wecker, L. Schultz, R. Grössinger, *Magnetocrystalline anisotropy of Sm₂Fe₁₇N₂*. J. Magn. Magn. Mater. 92 (1990) L14-L18.
- Kerschl 2000 P. Kerschl, *Hochtemperaturuntersuchungen an nanokristallinem Bariumferrit*. Diplomarbeit, TU Wien, 2000.
- Khan 1974 Y. Khan, *The Effect of Crystal Defects on the Magnetocrystalline Anisotropy of the R-Co Permanent Magnet Materials*. phys. stat. sol. (a) 23 (1974) K151-K154.

- Khan 1974b Y. Khan, *A Contribution to the Sm-Co Phase Diagram*. Acta Cryst. B30 (1974) 861-864.
- Khan 1974c Y. Khan, *Variation of Period with Valence Electron Concentration in RT_y One-Dimensional Long-Period Superstructures*. phys. stat. sol. (a) 23 (1974) 425-434.
- Kido et al. 1987 G. Kido, S. Kajiwarra, Y. Nakagawa, S. Hirosawa, M. Sagawa, *High field magnetization of $R_2Fe_{14}B$ compounds measured up to 55 T*. IEEE Trans. Magn. 23 (1987) 3107-3109.
- Knopp et al. 1988 G. Knopp, A. Loidl, R. Caspary, U. Gottwick, C.D. Bredl, H. Spille, F. Steglich, *Specific heat, resistivity and neutron scattering studies in the Kondo Lattice $CeNi_2Ge_2$* . J. Magn. Magn. Mater. 74 (1988) 341-346.
- Kou und Grössinger 1991 X.C. Kou, R. Grössinger, *Spin reorientation and FOMP transition in $R_2T_{14}X$ compounds: Determination of the FOMP transition temperature by ac-initial susceptibility and SPD technique measurements*. J. Magn. Magn. Mat. 95 (1991) 184-194.
- Kozlova 2005 N. Kozlova, *Magnetotransport measurement system and investigations of different materials in pulsed magnetic fields up to 60T*. Doktorarbeit, TU Dresden, 2005.
- Krabbes et al. 1995 G. Krabbes, P. Schätzle, W. Bieger, U. Wiesner, G. Stöver, M. Wu, T. Strasser, A. Köhler, D. Litzendorf, K. Fischer, P. Görnert, *Modified melt texturing process for YBCO based on the polythermic section $YO_{1.5}$ - $Ba_{0.4}Cu_{0.6}O$ in the Y-Ba-Cu-O phase diagram at 0.21 bar oxygen pressure*. Physica C 244 (1995) 145-152.
- Krug et al. 2001 H. Krug, M. Doerr, D. Eckert, H. Eschrig, F. Fischer, P. Fulde, R. Groessinger, A. Handstein, F. Herlach, D. Hinz, R. Kratz, M. Loewenhaupt, K.-H. Müller, F. Pobell, L. Schultz, H. Siegel, F. Steglich, P. Verges, *The Dresden high-magnetic field laboratory - overview and first results*. Physica B 294-295 (2001) 605-611.
- Kuz'min und Coey 1994 M.D. Kuz'min, J.M.D. Coey, *Magnetocrystalline Anisotropy of 3d-4f intermetallics: Breakdown of the linear theory*. Phys. Rev. B 50 (1994) 12533-12539.
- Kuz'min 2002 M.D. Kuz'min, *Single-ion anisotropy in compounds of rare earth other than Sm: Importance of J-mixing in the room-temperature range*. J. Appl. Phys. 92 (2002) 6693-6698.
- Landau 1957 L.D. Landau, *The theory of a Fermi liquid*. Soviet Physics JETP 3 (1957) 920-925.
- Lectard et al. 1994 E. Lectard and C.H. Allibert, R. Ballou, *Saturation magnetization and anisotropy fields in the $Sm(Co_{1-x}Cu_x)_5$ phases*. J. Appl. Phys. 75 (1994) 6277-6279.
- Leslie-Pelecky und Schalek. 1999 D. L. Leslie-Pelecky, R.L. Schalek, *Effect of disorder on the magnetic properties of $SmCo_5$* . Phys. Rev. B 59 (1999) 457-462.
- Li und Coey 1992 H.S. Li, J.M.D. Coey, *A_{20} determination for $Sm_2Fe_{17}N_3$* . J. Magn. Magn. Mat. 115 (1992) 152-154.
- Livingston und McConnell 1972 J.D. Livingston, M.D. McConnell, *Domain-wall energy in cobalt-rare-earth compounds*. J. Appl. Phys. 43 (1972) 4756-4762.
- Livingston und Martin 1977 J.D. Livingston, D.L. Martin, *Microstructure of aged $(Co,Cu,Fe)_7Sm$ magnets*. J. Appl. Phys. 48 (1977) 1350-1354.
- Livingston 1987 J.D. Livingston, *Nucleation fields of permanent magnets*. IEEE Trans. Magn. 23 (1987) 2109-2113.

- Lyberatos 1999 A. Lyberatos, *Magnetic viscosity and the field rate dependence of the magnetization*. J. Magn. Magn. Mat. 202 (1999) 239-250.
- Maeda 1978 H. Maeda, *Anisotropy of Saturation Magnetization in $\text{Pr}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ Compounds*. phys. Stat. Sol. (a) 46 (1978) 233-238.
- Mandal et al. 2004 K. Mandal, A. Yan, P. Kersch, A. Handstein, O. Gutfleisch and K.-H. Müller, *The study of magnetocaloric effect in R_2Fe_{17} ($\text{R} = \text{Y}, \text{Pr}$) alloys*. J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 2628-2631.
- Matsuda et al. 2002 Y.H. Matsuda, F. Herlach, S. Ikeda, N. Miura, *Generation of 600 T by electromagnetic flux compression with improved implosion symmetry*. Rev. Sci. Instr. 73 (2002) 4288-4294.
- Mazilu et al. 2005 I. Mazilu, M. Frontzek, W. Löser, G. Behr, A. Teresiak, L. Schultz, *Single crystal growth of the Er_2PdSi_3 intermetallic compound*. J. Crystal Growth 275 (2005) e103-e107.
- Mazilu 2005b I. Mazilu, IFW Dresden, persönliche Mitteilung.
- Meyer-Liautaud et al. 1987 F. Meyer-Liautaud, S. Derkaoui, C.H. Allibert, R. Castanet, *Structural and thermodynamic data on the pseudobinary phases $\text{R}(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_5$ with $\text{R} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Ce}$* . J. Less-Com. Met. 127 (1987) 231-242.
- Mitchell und R.K. Mitchell, R.A. McCurrie, *Magnetic properties, microstructure, and domain structure of $\text{SmCo}_{3.25}\text{Cu}_{1.75}$* . J. Appl. Phys. 59 (1986) 4113-4122.
- Miura et al. 2001 N. Miura, Y.H. Matsuda, K. Uchida, S. Todo, T. Goto, H. Mitamura, T. Osada, E. Ohmichi, *New Megagauss Laboratory of ISSP at Kashiwa*. Physica B 294-295 (2001) 562-567.
- Morrish 1965 H.A. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*. New York: Wiley, 1965, p. 78-83.
- Motokawa et al. 1985 M. Motokawa et al. in *Topics in Applied Physics – Strong and ultrastrong magnetic fields and their applications*. Hrsg. F. Herlach, Springer, Berlin 1985.
- Mulder et al. 1993 F.M. Mulder, R.C. Thiel, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *^{155}Gd Mössbauer effect and magnetic properties of GdMn_6Ge_6* . J. All. Comp. 190 (1993) L29-L31.
- Müller et al 1994 K.-H. Müller, D. Eckert, P.A.P. Wendhausen, A. Handstein, S. Wirth, M. Wolf, *Description of Texture for Permanent Magnets*. IEEE Trans. Magn. Vol. 30 No. 2 (1994) 586-588.
- Müller et al. 2000 K.-H. Müller, M. Wolf, D. Eckert, U.K. Röbber, *On the origin of Anomalous Magnetic Aftereffects and Thermal Remagnetization*. Proceedings of the 11th Int. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys, Sendai/Japan, Sept. 2000; S. 115-124.
- Nagamatsu et al. 2001 J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Superconductivity at 39 K in magnesium diboride*. Nature 410 (2001) 63.
- Nakao et al. 1985 K. Nakao, F. Herlach, T. Goto, S. Takeyama, T. Sakakibara, N. Miura, *A laboratory instrument for generating magnetic fields over 200 T with single turn coils*. J. Phys. E.: Sci. Instrum. 18 (1985) 1018-1026.
- Nesbitt et al. 1968 E.A. Nesbitt, R.H. Willens, R.C. Sherwood, E. Bühler, J.W. Wernick, *New permanent magnetic materials*. Appl. Phys. Letters 12 (1968) 361-362.

- Nesbitt 1969 E.A. Nesbitt, *New Permanent Magnet Materials Containing Rare-Earth Metals*. J. Appl. Phys. 40 (1969) 1259-1265.
- Nishida und Uehara 1974 I. Nishida and M. Uehara, *Study of the crystal structure and stability of pseudobinary compounds $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$* . J. Less-Common Met. 34 (1974) 285-291.
- Nowik et al. 1980 I. Nowik, I. Felner, M. Seh, *Magnetism and hyperfine interactions in rare earth-transition metal alloys*. J. Magn. Magn. Mat. 15-18 (1980) 1215-1217.
- O'Brien et al. 2000 J.L. O'Brien, H. Nakagawa, A.S. Dzurak, R.G. Clark, B.E. Kane, N.E. Lumpkin, N. Miura, E.E. Mitchell, J.D. Goettee, J.S. Brooks, D.G. Rickel, and R.P. Starrett, *Experimental determination of B-T phase diagram of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ to 150 T for B perp. C*. Phys. Rev. B Vol 61 Iss 2 (2000) 1584-1587.
- Oesterreicher et al. 1976 H. Oesterreicher, F.T. Parker, M. Misroch, *Giant intrinsic magnetic hardness in $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$* . Magnetism Letters Vol. 1, (1976) 41-43.
- Oesterreicher et al. 1979 H. Oesterreicher, F.T. Parker, M. Misroch, *Giant intrinsic magnetic hardness in $\text{SmCo}_{5-x}\text{Cu}_x$* . J. Appl. Phys. 50 (1979) 4273-4278.
- Ohkoshi et al. 1977 M. Ohkoshi, H. Kobayashi, T. Katayama, M. Hirano, T. Tsushima, *Spin reorientation in DyCo_5* . Physica 86-88B (1977) 195-196.
- Oswald et al. 2005 S. Oswald, I. Mazilu, S. Fähler, W. Gruner, R. Hermann, W. Löser, O. Filip, H. Wendrock, L. Schultz, B. Schmidt, W. Rodewald, *SIMS measurements of oxygen content in the $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ phase*. J. Magn. Magn. Mat. 290-291 (2005) 1240-1242.
- Paixão et al. 2000 J.A. Paixão, M. Ramos Silva, S. Aa. Sørensen, B. Lebech, G.H. Lander, P.J. Brown, S. Langridge, E. Talik, A.P. Gonçalves, *Neutron-scattering study of the magnetic structure of DyFe_4Al_8 and HoFe_4Al_8* . Phys. Rev. B 61 (2000) 6176-6188.
- Pareti et al. 1985 L. Pareti, F. Bolzoni, O. Moze, *Direct observations of first-order magnetization processes in single-crystal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$* . Phys. Rev. B 32 (1985) 7604-7606.
- Pecharsky und Gschneidner Jr. 2001 V.K. Pecharsky, K.A. Gschneidner Jr., *$\text{Gd}_5(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_4$: An Extremum Material*. Adv. Mater. 13 (2001) 683-686.
- Pecharsky et al. 2003 A.O. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, *The giant magnetocaloric effect between 190 and 300 K in the $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ alloys for $1.4 \leq x \leq 2.2$* . J. Magn. Magn. Mat. 267 (2003) 60-68.
- Perkins et al. 1976 R.S. Perkins, J. Bernasconi, H.J. Wiesmann, *Magnetic properties of $\text{Sm}(\text{Co},\text{Cu})$ alloys. II. Coercivity mechanism*. J. Appl. Phys. 47 (1976) 2679-2687.
- Perry 1977 A.J. Perry, *The Consitution of Copper-hardened Samarium-cobalt Permanent Magnets*. J. Less-Common Met. 51 (1977) 153-162.
- Portugall et al. 1999 O. Portugall, N. Puhlmann, H.U. Müller, M. Barczewski, I. Stolpe, M. von Ortenberg, *Megagauss magnetic field generation in single-turn coils: new frontiers for scientific experiments*. J. Phy. D: Appl. Phys. 32 (1999) 2354-2366.
- Radwanski et al. 2002 R.J. Radwanski, R. Michalski, Z. Ropka, A. Blaut, *Crystal-field interactions and magnetism in rare-earth transition-metal intermetallic compounds*. Physica B 319 (2002) 78-89.

- Rave et al. 1996 W. Rave, D. Eckert, B. Gebel, A. Handstein, R. Schäfer, K.H. Müller, *Interaction domains and magnetization processes in nanocrystalline rare earth transition metal permanent magnets*. Proc. 9th Symp. Magn. Anisotropy and Coercivity in RETM Alloys, Sao Paulo, Brasil. (1996) 297-306.
- Rečko et al. 2004 K. Rečko, B. C. Hauback, L. Dobrzynski, K. Szymański, D. Satula, B.Yu. Kotur, W. Suski, *Modulated magnetic structure of ScFe_4Al_8 by X-ray, neutron powder diffraction and Mössbauer effect*. J. Magn. Magn. Mat. 272-276 (2004) 764-766.
- Rodriguez-Carvajal 1993 J. Rodriguez-Carvajal, *Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction*. Physica B 192 (1993) 55-69.
- Sachdev 1999 S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*. Cambridge University Press 1999.
- Sagawa et al. 1984 M. Sagawa, S. Fujimura, N. Togawa, H. Yamamoto, Y. Matsuura, *New material for permanent magnets on a base of Nd and Fe*. J. Appl. Phys. 55 (1984) 2083-2087.
- Schäfer et al. 1998a W. Schäfer, W. Kockelmann, E. Jansen, S. Fredo J. Gal, *Structural characteristics of rare earth ($R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) ternary magnetic intermetallics $\text{RFe}_x\text{Al}_{12-x}$ with iron concentrations $x=6$* . Materials Science Forum Vols. 278-281 (1998) 542-547.
- Schäfer et al. 1998b W. Schäfer, W. Kockelmann, S. Fredo, I Halevy, J. Gal, *Neutron diffraction studies of ferrimagnetic RFe_6Al_6 ($R = \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}$) intermetallics*. J. Magn. Magn. Mat. 177-181 (1998) 808-810.
- Schneider-Muntau et al. 2004 H.J. Schneider-Muntau, B.L. Brandt, L.C. Brunel, T.A. Cross, A.S. Edison, A.G. Marshall, A.P. Reyes, *The National High Magnetic Field Laboratory*. Physica B 346-347 (2004) 643-648.
- Schobinger-Papamantellos et al. 1994 P. Schobinger-Papamantellos, F.B. Altorfer, J.H.V.J. Brabers, F.R. de Boer, K.H.J. Buschow, *Magnetic properties of DyMn_6Ge_6 studied by neutron diffraction and magnetic measurements*. J. Alloys Comp. 203 (1994) 243-250.
- Schobinger-Papamantellos et al. 1994b P. Schobinger-Papamantellos, J. Schefer, J.H.V.J. Brabers, K.H.J. Buschow, *Neutron study of the magnetic structure change in DyMn_6Ge_6* . J. All. Comp. 215 (1994) 111-116.
- Shao et al. 1996 Y. Shao, J. Zhang, J.K.L. Lai, C.H. Shek, *Magnetic entropy in nanocomposite binary gadolinium alloys*. J. Appl. Phys. 80 (1996) 76-80.
- Singleton et al. 2004 J. Singleton, C.H. Mielke, A. Migliori, G.S. Boebinger, A.H. Lacerda, *The National High Magnetic Field Laboratory Pulsed-Field Facility at Los Alamos National Laboratory*. Physica B 346-347 (2004) 614-617.
- Sippel et al. 2002 A. Sippel, L. Jahn, M. Loewenhaupt, D. Eckert, P. Kersch, A. Handstein, K.-H. Müller, M. Wolf, M.D. Kuzmin, L. Steinbeck, M. Richter, A. Teresiak, R. Bewley, *Exchange and crystal field in Sm-based magnets. I. Inelastic neutron scattering and high-field magnetization study of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$* . Phys. Rev. B 65 (2002) 064408.
- Skomski und Coey 1999 R. Skomski, J.M.D. Coey, *Permanent Magnetism*. IOP Publishing Bristol 1999

- Skomski et al. 1999b R. Skomski, R.D. Kirby, D.J. Sellmyer, *Activation entropy, activation energy, and magnetic viscosity*. J. Appl. Phys. 85-8 (1999) 5069-5071.
- Smit und Wijn. 1959 J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites*. Philips, Eindhoven 1959.
- Stewart 2001 G.R. Stewart, *Non-Fermi-liquid behavior in d- and f-electron metals*. Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 797-855.
- Stoner et al. 1948 E.C. Stoner, F.R.S. Wohlfarth, E.P. Wohlfarth, *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*. Phil. Trans. Roy. Soc. 240A, (1946-48) 600.
- Street und Woolley 1949 R. Street, J.C. Woolley, *A Study of Magnetic Viscosity*. Proc. Phys. Soc. A 62 (1949) 562-572.
- Streever 1979 R.L. Streever, *Individual Co site contributions to the magnetic anisotropy of RCo₅ compounds and related structures*. Phys. Rev. B 19 (1979) 2704-2711.
- Sun et al. 1990 H. Sun, J.M.D. Coey, Y. Otani, D.P.F. Hurley, *Magnetic properties of a new series of rare-earth iron nitrides: R₂Fe₁₇N_y (y ≈ 2.6)*. J. Phys.: Cond. Mat. 2 (1990) 6465-6470.
- Svoboda et al. 1991 P. Svoboda, M. Diviš, E. Gratz, R. Černý, L. Dobiášová, *Susceptibility and Magnetization of SmCu₅*. phys. stat. sol. (a) 123 (1991) K149-K152.
- Swenson et al. 2004 C.A. Swenson, W.S. Marshall, E.L. Miller, K.W. Pickard, A. Gavrilin, D.G. Rickel, J. S. Schilig, *Training performance of 75 T prototype pulsed magnet*. 2004 Research Report, National High Magnetic Field Laboratory.
- Tegusi 2003 O. Tegusi, *Novel Materials for Magnetic Refrigeration*. Doktorarbeit, Universität Amsterdam, 2003.
- Téllez-Blanco et al. 1998 J.C. Téllez-Blanco, R. Grössinger, R. Sato Tortelli, *Structure and magnetic properties of SmCo_{5-x}Cu_x alloys*. J. Alloys Comp. 281 (1998) 1-5.
- Téllez-Blanco et al. 1999 J.C. Téllez-Blanco, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, E. Estevez-Rams, J. Fidler, *Giant magnetic viscosity in SmCo_{5-x}Cu_x alloys*. J. Appl. Phys. 86-9 (1999) 5157-5163.
- Téllez-Blanco et al. 2000 J.C. Téllez-Blanco, R. Grössinger, R. Sato Turtelli, E. Estévez-Rams, *Magnetic and structural properties of YCo_{5-x}Cu_x*. IEEE Trans. Magn. Magn. 36 (2000) 3333-3335.
- Téllez-Blanco et al. 2002 J.C. Téllez-Blanco, R. Sato Turtelli, R. Grössinger, D. Givord, D. Eckert, A. Handstein, K.-H. Müller, *High-Field discontinuity in the magnetisation of SmCo₃Cu₂ and SmCo_{2.5}Cu_{2.5}*. J. Magn. Magn. Mater. 238 (2002) 6-10.
- Tokiwa et al. 2004 Y. Tokiwa, P. Gegenwart, F. Weickert, R. Kuchler, J. Custers, J. Ferstl, C. Geibel, F. Steglich, *Suppression of the Kondo state in YbRh₂Si₂ by large magnetic fields*. J. Magn. Magn. Mater. 272-276 (2004) e87-e88.
- Tokiwa et al. 2005 Y. Tokiwa, P. Gegenwart, R. Radu, J. Ferstl, G. Sparn, C. Geibel, F. Steglich, *Field-Induced Suppression of the Heavy-Fermion State in YbRh₂Si₂*. Phys. Rev. Lett. 94 (2005) 226402.
- Trovarelli et al. 2000 O. Trovarelli, C. Geibel, S. Mederle, C. Langhammer, F.M. Grosche, P. Gegenwart, M. Lang, G. Sparn, F. Steglich, *YbRh₂Si₂: Pronounced Non-Fermi-Liquid Effects above a Low-Lying Magnetic Phase Transition*. Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 626-629.

- Tsushima und T. Tsushima, M. Ohokoshi, *Spin reorientation in DyCo₅*. J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 197-198.
- Ohokoshi 1983
- Uehara 1977 M. Uehara, *Domain behavior in SmCo_{3.5}Cu_{1.5} single crystal*. J. Appl. Phys. 48 (1977) 5197-5200.
- Uehara 1978 M. Uehara, *Time-dependent magnetization in a SmCo_{3.5}Cu_{1.5} single crystal*. J. Appl. Phys. 49 (1978) 4155-4157.
- Uehara 1983 M. Uehara, *Magnetization reversal in SmCo_{3.5}Cu_{1.5} single crystal and Sm(Co-Cu-Fe-Ti)_{6.8} sintered magnet at very low temperatures*. J. Magn. Magn. Mat. 31-34 (1983) 1017-1018.
- Uehara et al. 1986 M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny, P.C.E. Stamp, *Staircase behaviour in the magnetization reversal of a chemically disordered magnet at low temperature*. Phys. Lett. 114A (1986) 23-26.
- van den Broek und J. J. van den Broek, H. Zijlstra, *Calculation of intrinsic coercivity of magnetic domain walls in perfect crystals*. IEEE Trans. Mag. 7 (1971) 226-230.
- Zijlstra. 1971
- van der Goot und A.S. van der Goot, K.H.J. Buschow, *Lattice Constants and Curie Temperatures of CaCu₅-Type Thorium-Cobalt Compounds*. phys. stat. sol. (a) 5 (1971) 665-668.
- Buschow 1971
- Venturini et al. 1992 G. Venturini, R. Welter, B. Malman, *Crystallographic data and magnetic properties of RT₆Ge₆ compounds (R= Sc, Y, Nd, Sm, Gd-Lu; T=Mn, Fe)*. J. Alloys Comp. 185 (1992) 99-107.
- Verges et al. 1998 P. Verges, G. Fuchs, S. Gruss, P. Schaetzle, G. Krabbes, K.-H. Mueller, L. Schultz, *Magnetic levitation carrier system based on Nd-Fe-B magnets and YBCO superconductors*. 15th Intern. Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, Dresden 1998, in: Proceedings, Werkstoff-Informationsgesellschaft, Frankfurt/M., 2, 767-772 (1998).
- Verhoef et al. 1988 R. Verhoef, J.J.M. Franse, A.A. Menovsky, R.J. Radwanski, J. Sing-quan, Y. Fu-ming, H.S. Li, J.P. Gavigan, *High-field Magnetisation measurements on R₂Fe₁₄B single crystals*. J. de Physique 49 (1988) C8 565-566.
- von Ardenne et al. M. von Ardenne, G. Musiol, S. Reball, *Effekte der Physik und ihre Anwendungen*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1988, 356 ff.
- 1988
- v. Klitzing et al. 1980 K. v. Klitzing, G. Dorda, M. Pepper, *New Method for High-Accuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*. Phys. Rev. Lett. 45-6 (1980) 494-497.
- von Ortenberg et al. M. von Ortenberg, N. Puhlmann, I. Stolpe, H.-U. Mueller, A. Kirste, O. Portugall, *The Humboldt high magnetic field center at Berlin*. Physica B 294-295 (2001) 568-573.
- 2001
- Weber und Hittmair H.W. Weber, O. Hittmair, *Supraleitung*. Verlag Karl Thiemig, München, 1979.
- 1979
- Wirth et al. 1996 S. Wirth, M. Wolf, K.-H. Müller, R. Skomski, S. Brennan, J.M.D. Coey, *Determination of crystal-field parameters of Sm₂Fe₁₇N₃ and Sm₂Fe₁₇C₃*. IEEE Trans. Magn. 32 (1996) 4746-4748.
- Wohlfarth und Rhodes E.P. Wohlfarth, P. Rhodes, *Collective Electron Metamagnetism*. Philos. Mag. 7 (1962) 1817-1824.
- 1962
- Wohlfarth 1984 E.P. Wohlfarth, *The coefficient of magnetic viscosity*. J. Phys. F: Met. Phys. 14 (1984) L155-L159.

- Wolf et al. 1995 M. Wolf, S. Wirth, P.A.P. Wendhausen, D. Eckert, K.-H. Müller, *Calculation of the crystal field parameters of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ from the measured temperature-dependence of K_1 and K_2* . J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 995-996.
- Wolf et al. 2001 B. Wolf, B. Lüthi, S. Schmidt, H. Schwenk, M. Sieling, S. Zherlitsyn, I. Kouroudis, *New experimental techniques for pulsed magnetic Fields - ESR and ultrasonics*. Physica B 294-295 (2001) 612-617.
- Yamashita 2004 O. Yamashita, *Coercivity mechanism of $\text{Sm}(\text{Co,Cu})_5$* . J. Phys. Chem. Sol. 65 (2004) 907-912.
- Yan et al. 2000 A. Yan, W. Zhang, H. Zhang, B. Shen, *Magnetic Properties of Sm- and Cu-doped oriented SmCo_5 ribbons prepared by melt spinning*. J. Appl. Phys. 88 (2000) 2787-2790.
- Yan et al. 2004 A. Yan, A. Handstein, P. Kersch, K. Nenkov, K.-H. Müller, O. Gutfleisch, *Effect of composition and cooling rate on the structure and magnetic entropy change in $\text{Gd}_5\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$* . J. Appl. Phys. 95 (2004) 7064-7066.
- Yan et al. 2005 A. Yan, A. Handstein, T. Gemming, K.-H. Müller, O. Gutfleisch, *Coercivity mechanism of $\text{Sm}_2(\text{Co,Cu,Fe,Zr})_{17}$ -based magnets prepared by melt-spinning*. J. Magn. Magn. Mat. 290-291 (2005) 1206-1209.
- Yeshurun und Malozemoff 1988 Y. Yeshurun, A.P. Malozemoff, *Giant Flux Creep and Irreversibility in an Y-Ba-Cu-O Crystal: An Alternative to the Superconducting-Glass Model*. Phys. Rev. Lett. 60 (1988) 2202-2205.
- Zarek et al. 1994 W. Zarek, Z. Drzazga, E. Popiel, *Magnetic Properties of DyFe_6Al_6 Compound Studied by Magnetostatic and Mössbauer Methods*. IEEE Trans. Magn. 30 (1994) 1045-1047.
- Zijlstra 1970 H. Zijlstra, *Coercivity and Wall Motion*. IEEE Trans. Magn. 6-2 (1970) 179-181.
- Zhang et al. 1994 F.Y. Zhang, D. Gignoux, D. Schmitt, J.J.M. Franse, F.E. Kayzel, *High field induced first order magnetization process in NdCo_5 single crystal*. J. Magn. Magn. Mater. 136 (1994) 245-250.

8.1 Eigene Veröffentlichungen

(in chronologischer Reihenfolge)

- A. Sippel, L. Jahn, M. Loewenhaupt, D. Eckert, P. Kersch, A. Handstein, K.-H. Mueller, M. Wolf, M.D. Kuzmin, L. Steinbeck, M. Richter, A. Teresiak, R. Bewley, *Exchange and crystal field in Sm-based magnets. I. Inelastic neutron scattering and high-field magnetization study of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ and $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$* . Phys. Rev. B 65 (2002) Nr. 6, S. 64408/1-4.
- P. Kersch, R. Groessinger, C. Kussbach, R. Sato-Turtelli, K.-H. Mueller, L. Schultz, *Magnetic properties of nanocrystalline barium ferrite at high temperatures*. J. Magn. Magn. Mat. 242-245 (2002), S. 1468-1470.

R. Sato Turtelli, D. Triyono, R. Groessinger, K.R. Pirota, M. Knobel, P. Kersch, J. Eckert, S. Kato, *Temperature dependence of the magnetic relaxation of Nd₆₀Fe₃₀Al₁₀ and Nd₆₀Fe₂₀Co₁₀Al₁₀ Alloys*. XVIIth International Workshop on Rare-Earth Magnets and their Applications, Newark, Delaware/USA, 18.-22.8.02, in: Proceedings, G.C.Hadjipanyis and M.J.Bonder (ed.), Rinton Press Princeton, 161-168 (2002).

P. Gegenwart, J. Custers, T. Tayama, K. Tenya, C. Geibel, G. Sparn, N. Harrison, P. Kersch, D. Eckert, K.-H. Müller, and F. Steglich, *Tuning Heavy Fermion Systems into Quantum Criticality by Magnetic Field*. J. Low Temp. Phys., Vol 133, Nos.1/2, p. 3, October 2003.

P. Kersch, U.K. Rössler, B. Idzikowski, A. Handstein, K. Nenkov, N. Mattern, K.-H. Müller, L. Schultz, *Phase formation in the 1-6-6 pseudobinary system Dy(Mn₆Ge₆)_{1-x}(Fe₆Al₆)_x*. Mat. Sci. Eng. A 375-377 (2004) 516-519.

Peter Kersch, Ulrich K. Rössler, Bogdan Idzikowski, Dieter Eckert, Karl-Hartmut Müller, Ludwig Schultz, *High-field magnetisation of DyMn_xGe_xFe_{6-x}Al_{6-x} (x= 0, 1)*. Physica B, Vol. 346-347 (2004) 196-200.

Mathias Doerr, Julien Boef, Christian Pfeleiderer, Martin Rotter, Nadejda Kozlova, Dieter Eckert, Peter Kersch, Karl-Hartmut Müller, Michael Loewenhaupt, *Search for half-metallic antiferromagnetism using pulsed magnetic fields: experimental investigation of Mn₃Si, CuMnSb and PdMnTe*. Physica B, 346-347 (2004) 137-141.

Yurii Skourski, Günter Fuchs, Peter Kersch, Nadejda Kozlova, Dieter Eckert, Konstantin Nenkov, Karl-Hartmut Müller, *Magnetization and magneto-resistance measurements of bulk YBa₂Cu₃O_{7-x} in pulsed magnetic fields up to 50 T*. Physica B 346-347 (2004) 325-328.

A. Yan, A. Handstein, P. Kersch, K. Nenkov, K.-H. Müller, and O. Gutfleisch, *Effect of composition and cooling rate on the structure and magnetic entropy change in Gd₅Si_xGe_{4-x}*. J. Appl. Phys. Vol. 95 No. 11 (2004) 7064-7066.

K. Mandal, A. Yan, P. Kersch, A. Handstein, O. Gutfleisch and K.-H. Müller, *The study of magnetocaloric effect in R₂Fe₁₇ (R = Y, Pr) alloys*. J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) 2628-2631.

R. Sato Turtelli, P. Kersch, H. Fukunaga, Y. Kawazoe, A. Shintani, R. Grössinger, *Effect of magnetostatic interaction on magnetic properties of mixed powders: computer simulation and experimental results*. J. Magn. Magn. Mat. 272-276 (2004) e497-e498.

Peter Kersch, Ulrich K. Rössler, Jean Marc Grenèche, Bogdan Idzikowski, Dieter Eckert, Karl-Hartmut Müller, Ludwig Schultz, *High field and Mössbauer investigation of the magnetic structure in melt spun DyFe₆Al₆*. J. Magn. Magn. Mat. 272-276 (2004) 627-628.

G. Badurek, R. Grössinger, J. Fidler, C.D. Dewhurst, P. Kersch, *Structural and Magnetic Properties of Nanocrystalline Barium-ferrite*. in: N.M. Dempsey and P. de Rango, Editors, Proceedings of the 18th International Workshop on High Performance Magnets and Their Applications, Annecy, France (2004), p. 708-714.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich erkläre, dass diese Doktorarbeit am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden (IFW Dresden) unter der wissenschaftlichen Betreuung von Univ.-Prof. Dr. L. Schultz angefertigt wurde. Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der TU Dresden in der derzeit gültigen Fassung an.

Dresden, am

Danksagung

Mein Dank gebührt den Herren Prof. R. Grössinger und Prof. L. Schultz für Ihre Betreuung. Besonders danken möchte ich Herrn Dr. K.-H. Müller, der neben der Einwerbung des Projekts und damit der finanziellen Grundlage durch seine fachliche und organisatorische Unterstützung zum Gelingen dieser Doktorarbeit beigetragen hat. Herrn Prof. N. Miura möchte ich für seine Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit danken. Ich konnte vom Wissen der Kollegen am IFW Dresden profitieren und danke an dieser Stelle Dr. D. Eckert, Dr. U. Rößler, Dr. Yu. Skourski, Dr. M. Wolf, Dr. A. Handstein, Dr. D. Hinz, Dr. A. Yan, Dr. O. Gutfleisch, Dr. P. Verges, Dr. G. Fuchs, Dr. K. Nenkov, Dr. M.D. Kuz'min, Dr. M. Richter und Dr. J. Freudenberger für die sehr gute Zusammenarbeit.

Durch die Kooperationen mit anderen Forschungseinrichtungen konnten ergänzende Untersuchungen sowie fachliche Diskussionen zu dieser Arbeit durchgeführt werden, wofür ich Dr. B. Idzikowski, Prof. J.-M. Grenèche, Dr. W. Schäfer, Dr. P. Gegenwart und Dr. S. Granovsky danken möchte.

Besonders im Hinblick auf die praktischen Tätigkeiten im Zusammenhang mit den verwendeten Messgeräten und mit der Probenpräparation möchte ich mich bei Herrn B. Gebel, Frau K. Pittruff, Frau K. Berger, Herrn R. Uhlemann und Frau Ch. Mickel bedanken.

Viele fachliche und andere praktische Tipps und Unterstützung erhielt ich von den anderen (zum Teil bereits ehemaligen) Doktoranden, die zum kommunikativen wissenschaftlichen Klima beitrugen: Nadja Kozlova, Julia Lyubina, Kirill Khlopkov, Irina Mazilu, Michaela Rada, Stefan Kardelky, Ullrich Hannemann, Alberto Bollero, Golden Kumar, Andreas Wälte, Nils Scheerbaum, Lutz Schramm und Zulkarnain Jalil.

Ein großer Dank gilt meinen Eltern, die mich in der Zeit meiner Doktorarbeit immer motiviert und großzügig unterstützt haben. Für ihre Geduld und ihre Unterstützung während der Arbeit an dieser Dissertation möchte ich besonders meiner Freundin danken.